



Ana Cláudia Madeira Botas Gomes Pimentel

Mestre em Engenharia dos Materiais

Optimização do factor de cobertura de condensadores de tântalo produzidos com pós de elevada carga específica

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em
Nanotecnologias e Nanociências

Orientador: Doutora Elvira Maria Correia Fortunato, Professora Catedrática,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de
Lisboa

Co-orientador: Engenheiro Rui Alexandre Rato Monteiro, Engenheiro da Kemet
Electronics Portugal SA

Júri:

Presidente: Professor Doutor Fernando José Pires Santana

Arguentes: Professor Doutor Alberto Eduardo Morão Cabral Ferro

Professor Doutor Pedro Manuel Lima Quintanilha Mantas

Vogais: Professor Doutor Rodrigo Ferrão de Paiva Martins

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira



Dezembro de 2011

*T*odas as flores do futuro estão nas sementes de hoje

(Provérbio Chinês)

aos meus filhos

*C*láudia, *S*ara, *M*iguel e *D*aniela

A principal meta da educação é criar homens que sejam capazes de fazer coisas novas, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam criadores, inventores, descobridores. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de criticar, verificar e não aceitar tudo que a elas se propõe.”

Jean Piaget
Psicólogo Suíço (1896-1980)

AGRADECIMENTOS

No trajecto profissional que estava a percorrer no CENIMAT, surgiu a oportunidade de desenvolver um trabalho de doutoramento. Pensei que uma parceria entre Empresa e Faculdade seria uma maior valorização pessoal e profissional, dando-me a oportunidade de vivenciar um trabalho de investigação, aplicado directamente à indústria.

Não foi fácil. Tive momentos de grande entusiasmo e outros de frustração, quando os resultados não correspondiam às expectativas e os obstáculos pareciam inultrapassáveis. Mas, percorri o caminho e atingi a meta.

Muitas foram as pessoas que contribuíram para o sucesso deste trabalho, sem as quais nunca teria atingido o objectivo final, às quais eu tenho de dirigir os meus sinceros agradecimentos:

. À Professora Doutora Elvira Fortunato, minha orientadora, que se viu “obrigada” a dispensar-me dos seus laboratórios para que pudesse desenvolver o trabalho na empresa e que, com toda a sua amizade e saber, me orientou e ajudou nos momentos mais críticos do projecto e da empresa, tornando possível a conclusão do plano de trabalho. Com a sua dedicação, competência e capacidade de trabalho, equipou laboratórios altamente qualificados e organizou uma equipa científica, que foram pedras fundamentais no apoio à execução do meu trabalho.

. Ao Engenheiro Rui Monteiro, um grande amigo e profissional, que me ensinou o processo de fabrico da empresa e como agir no meio empresarial, utilizando “truques” que facilitaram o sucesso do trabalho. Após a saída da Eng. Cristina Mota-Caetano, continuou a orientar-me na empresa, como co-orientador.

. Ao Professor Doutor Rodrigo Martins, pelas excelentes ideias que muito contribuíram para a parte inovadora do meu trabalho. Um “alerta” pode fazer toda a diferença.

. À Engenheira Cristina Mota-Caetano, que tornou possível a minha ida para a Kemet e que, como co-orientadora empresarial, na fase inicial deste projecto, me ajudou para que os meus objectivos coincidissem com os da empresa.

. Ao Engenheiro António de Sousa Miranda que, como director da fábrica da Kemet em Évora, disponibilizou os meios e máquinas para realizar os meus testes, o que impossibilitou, por vezes, a produção normal nessas máquinas. A visão que possui sobre a necessidade de desenvolvimento, permitiu que o meu trabalho avançasse mais rapidamente e ajudou a minimizar algumas das necessidades actuais da empresa. Soube conjugar os meus objectivos com os interesses da empresa.

. Aos Engenheiros Décio Dias e Luís Mendes que, com a sua experiência em impregnação, me deram conselhos muito valiosos e ajudaram na execução de muitos testes.

. Aos Engenheiros Mariana Matos e Ricardo Pinto, que me deram uma grande ajuda com a optimização do processo de impregnação e acompanharam em muitas horas, ao lado das máquinas de produção.

. Aos Engenheiros João Santana e Susana Cachita que, como responsáveis das máquinas de impregnação, tornaram possível a realização dos testes. Muitas vezes tiveram que dispensar uma máquina, roubando tempo à produção.

. Ao Engenheiro Nuno Nobre que, com muita, muita paciência e dedicação, alterou todo o software das máquinas para tornar possível a realização dos testes com surfactantes, nas condições normais de produção.

- . À Engenheira Natalya Hrebynyuk e à Sandra Caldeira, excelentes profissionais e grandes amigas que me ajudaram a resolver muitos problemas na linha de produção e a avançar mais rapidamente com os lotes, dando-me um grande apoio nos momentos mais críticos da empresa.
- . Às Engenheiras Alexandra Gonçalves, Sónia Pereira e Rita Branquinho, que me apoiaram com a sua amizade ao longo destes anos e ajudaram a utilizar alguns equipamentos existentes no CENIMAT.
- . Aos Engenheiros Pedro Barquinha, Tito Busani e Luís Pereira, pelas imagens registadas por microscopia electrónica de varrimento. A sua paciência e perícia na obtenção de boas imagens foi crucial.
- . Ao Engenheiro Vasco Rato do Departamento de Engenharia Civil, FCT-UNL, que com muito empenho tentou realizar medidas de porosimetria das minhas amostras, embora não tenha tido sucesso.
- . Ao Engenheiro Eduardo Alves e aos Drs. Elangovan e Joana Vaz Pinto, pelas medidas de difracção de raios-X. Foi necessária alguma paciência para caracterizar amostras tão pequenas.
- . À Professora Regina Monteiro, pela ajuda dispensada na prensagem de pastilhas de pó de tântalo.
- . A todos os trabalhadores da Kemet que permitiram e se interessaram pela realização dos meus testes nas máquinas (roubando muito tempo à produção) e sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.
- . Aos meus pais, António e Assunção e ao meu marido David que me deram força ao longo destes anos e me incentivaram a ir para tão longe de casa, apoiando-me e cuidando dos meus meninos. Sem eles nunca teria iniciado este percurso.
- . Às minhas meninas, Cláudia e Sara e ao pequenito Miguel por todos os seus sorrisos e mimos, que me fazem perceber que eles são o melhor da vida.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia – Ministério da Ciência e do Ensino Superior a Bolsa de Doutoramento em Empresa com a referência SFRH/BDE/15591/2006.

A todos, o mais sincero *obrigada*

RESUMO

Nos últimos anos houve um enorme desenvolvimento da indústria eletrónica devido à massificação e miniaturização dos telemóveis, dos computadores pessoais e dos "Workpads". Estas aplicações requerem componentes electrónicos que funcionem a altas frequências, baixas voltagens, reduzido ESR (Equivalent Series Resistance) e que ocupem um volume reduzido, associado a uma elevada capacidade.

Procurando acompanhar a tendência evolutiva nesta área, o principal objectivo deste trabalho foi obter um condensador mais pequeno e com maior capacidade. Utilizámos pó de tântalo com menor granulometria e maior carga específica, que origina uma redução do tamanho dos poros do ânodo, após a sua sinterização.

Este facto, aumenta a dificuldade da impregnação dos ânodos com a camada de dióxido de manganês e uma má impregnação, condiciona a eficiência de qualquer condensador.

Mas, muitas são as variáveis que podem influenciar a cobertura final: densidade de prensagem, temperatura de sinterização, temperatura e eletrólito utilizado na formação da camada dielétrica, tempo e temperatura da pirólise na formação da camada catódica.

Para aumentar a eficiência dos condensadores de tântalo, produzidos com pós de elevada carga específica, foi assim necessário otimizar o processo de impregnação, recorrendo à utilização de surfactantes, que permitiram a redução da tensão superficial entre a camada dielétrica e a solução de nitrato de manganês, facilitando a sua impregnação.

Em algumas famílias de condensadores utilizámos vários surfactantes: o nitrato de amónio, o POEA, o berol e o triton. Todos foram testados em laboratório. Com o triton, face aos bons resultados verificados, testámo-lo também nas máquinas de impregnação.

Todos os surfactantes foram inicialmente testados em condensadores produzidos com pós de elevado CV (de 100k, 150k e 200k CV/g), para tentarmos resolver os problemas de baixa capacidade que apresentavam, o que nos permitiria introduzir novas famílias na produção normal da fábrica da Kemet em Évora.

Face aos resultados decidimos utilizar o surfactante, também em condensadores produzidos com pós de mais baixo CV (50k e 80k CV/g), para diminuir o número de imersões em nitrato de manganês, necessário para obter uma boa cobertura e, consequentemente, reduzir os custos de produção.

Quando introduzimos o surfactante na máquina, deparámo-nos com alguns problemas. Houve formação excessiva de espuma, causada pela circulação do nitrato de manganês entre as banheiras e os tanques. Fomos obrigados alterar a programação das máquinas e a testar um anti-espuma, para minimizar a sua formação.

Com o triton, conseguimos condensadores com um bom valor de impregnação, não tivemos perdas de capacidade significativas e, nos testes de vida, obtivemos valores de DF, ESR e LC, mais baixos que os da produção normal.

O objectivo principal deste trabalho foi cumprido.

Optimizámos a produção de alguns condensadores, já em produção na empresa, com a redução do número de imersões em nitrato de manganês e conseguimos impregnar, com sucesso, condensadores produzidos com pó

de elevado CV, que sem a utilização do surfactante, adicionado ao nitrato de manganês, apresentariam uma perda de capacidade fora dos limites.

Apesar dos bons resultados, o surfactante ainda não foi implementado nas máquinas de produção porque resulta com sucesso em algumas famílias de condensadores, mas não em todas e não é economicamente viável ter uma máquina em funcionamento com o triton para processar poucas famílias de condensadores.

Houve reestruturações no interior da Kemet. A fábrica de Évora, nos últimos dois anos, concentrou mais a sua produção em condensadores produzidos com pós de mais baixo CV.

A fábrica da Kemet, existente no México, concentrou mais o seu desenvolvimento nos condensadores produzidos com pós de elevado CV. Neste momento, estão a implementar os testes com surfactantes, utilizando os nossos resultados.

ABSTRACT

In the last few years there was a great development in electronics industry. For this development contributes the massification and miniaturization of mobile phones and laptops, and also the big development of workpads. These applications require electronic components that function with high-frequencies, low voltages and ESR (Equivalent Series Resistance), and with a low volume associated to a high capacity.

One of the main objectives of this work was the development of a smaller capacitor, with a higher capacity. For this, we use tantalum powders with a higher capacity per volume unit.

One of the ways to increase the capacity value of tantalum capacitors is to increase the specific charge of powders, used in the anodes production. It's possible to increase the specific charge of tantalum powders by the reduction of powder granulometry, which will also reduce the pores size after sintering. The reduction of pore size will decrease the impregnation efficiency of tantalum capacitors with manganese dioxide, which will cause low capacitor efficiency due to a bad impregnation.

There are Several are the parameters that can influence the final coverage of a tantalum capacitor: the press density, the sintering temperature, the temperature and the electrolyte used in the formation of the dielectric layer, and the time and temperature of pyrolysis of manganese nitrate, to form the cathodic layer.

So, our main objective was to increase the tantalum capacitors efficiency, produced with high CV tantalum powders. It was necessary to optimize the impregnation process, by using surfactants, which allowed the reduction of surface tension between the dielectric layer and the manganese nitrate solution, helping the anodes impregnation with manganese nitrate.

It was tested several surfactants in different capacitors families: the ammonium nitrate, the POEA, the Berol and the Triton X-100. All surfactants were tested in laboratory. With the promising results obtained with the surfactant Triton X-100, we tested several capacitors families directly in the production line.

The surfactants were initially tested in capacitors produced with high CV powders (100k, 150k and 200k CV/g), in order to solve problems as low final capacity values, which would allowed us to introduce new capacitor families in the normal production of Évora plant. With the good results obtained, we decided to test the surfactant also in production of capacitors produced with a lower CV powder (50k and 80k CV/g), with the purpose of reducing the number of dips in manganese nitrate, necessary to obtain a good coverage value.

With the introduction of the surfactant in the impregnation machine, we have face some problems. Due to the excessive foam formation, caused by manganese nitrate circulation, between tanks and the dip reservoir, we had to introduce some changes in the machine software and test an anti-foaming, in order to minimize its formation.

The results obtained with the use of Triton were very good. We were able to obtain capacitors with high impregnation values (with low capacity loss). The capacitors were subject of life test evaluation, were we got lower values of DF, ESR and LC, when compared with the values obtain from normal production capacitors.

The main objective of this work was accomplished. We were able to optimize the production of some capacitors already in production in Évora plant, with the reduction in manganese nitrate dips, and also we were able to impregnate with success the capacitors produced with high CV tantalum powders, which without the use of the surfactant added to manganese nitrate would present a low capacity value.

Although the good results presented, the surfactant was not yet implemented in the production line in Évora plant. The surfactant works in some capacitor families. It's not possible to have one machine working with surfactant, to produce only some capacitors families.

Due to some changes in Kemet, Evora plant, in the last few years they concentrate his production in capacitors produced with lowers CV powder. Kemet's plant in Mexico concentrate his development in tantalum capacitors produced with higher CV powders, so they are now making some test with surfactants in order to be able to make the implementation of Triton X-100 in the production line.

SIMBOLOGIA

| | |
|-------------------------|--|
| a | Actividade do soluto no volume |
| A | Área das placas de um condensador |
| B | Largura a meia altura do pico de difracção |
| C | Capacidade, expressa em F (Farad) |
| C | Capacidade do dieléctrico que separa o eléctrodo e a gota de líquido |
| C_d | Absorção dieléctrica inerente de um condensador de tântalo sólido |
| $C_{\text{impregnado}}$ | Capacidade do condensador após impregnação em água |
| C_p | Capacidade em paralelo |
| C_s | Capacidade em série |
| C_s | Concentração de surfactante |
| C_{seco} | Capacidade do condensador após secagem |
| d | Espessura do dieléctrico entre as placas de um condensador |
| d | Distância entre planos cristalográficos |
| d_g | Diâmetro da gota, medido a uma distância D do topo da gota |
| D | Tamanho de grão dos materiais com estrutura poli/nanocristalina |
| di/dt | Taxa de variação da corrente instantânea |
| dv/dt | Taxa de variação da tensão instantânea |
| E | Campo eléctrico (energia armazenada por um condensador) |
| E_c | Energia da Banda de Condução |
| E_F | Energia do nível de Fermi |
| E_g | Energia entre a banda de valência e a energia da banda de condução |
| E_i | Energia do nível de Fermi intrínseco |
| E_v | Energia da Banda de Valência |
| E_{vac} | Energia do nível de vácuo |
| f | Frequência de funcionamento do condensador |
| F_w | Força exercida na placa usada na medida da tensão superficial pelo método de Wilhelmy |
| FC | Factor de cobertura |
| H | Parâmetro que depende do factor de forma da gota pendente |
| H | Fluxo de calor |
| i | Corrente instantânea |
| I_{PF} | Corrente de pré-formação do dieléctrico Ta_2O_5 |
| L | Indutância |
| L_w | Perímetro da parte imersa da placa na medida de tensão superficial pelo método de Wilhelmy |
| n | índice de refracção |

| | |
|--------------|--|
| Q | Carga armazenada na superfície das placas do condensador |
| R | Resistência em série equivalente |
| R | Constante dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J/mol}$) |
| R_d | Capacitor Dielectric Resistance – resistência capacitiva do dieléctrico |
| R_L | Resistência de fuga |
| R_p | Resistência em paralelo |
| R_s | Resistência em série |
| S | Factor de forma de uma gota pendente |
| t | Tempo |
| T | Temperatura |
| T_c | Temperatura de cristalização |
| t_i | Tempo inicial até ser atingida a tensão de formação do dieléctrico Ta_2O_5 |
| t_F | Tempo total de formação do dieléctrico Ta_2O_5 |
| t_{PF} | Tempo de pré-formação do dieléctrico Ta_2O_5 até se atingir a espessura pretendida |
| U | Energia coesiva total por molécula |
| U_{PF} | Tensão de pré-formação do dieléctrico Ta_2O_5 |
| V | Diferença de potencial |
| v_i | Tensão instantânea |
| V_r | Tensão nominal do condensador |
| W | Largura da região de depleção |
| w | Frequência angular |
| X | Reactância |
| X_C | Reactância capacitiva |
| X_L | Reactância indutiva |
| Z | Impedância |
| Z_a | Número atómico |
| $\Delta\phi$ | Atenuação da banda de condução |
| $\Delta\rho$ | Diferença entre a densidade do líquido e a densidade da atmosfera envolvente |
| ΔT | Variação de temperatura |
| ΔV | Diferença de potencial entre as placas de um condensador |
| δ | Ângulo de perda |
| δ_m | Dimensão característica de uma molécula |
| ϵ_0 | Constante dieléctrica do vácuo ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) |
| ϵ_r | Constante dieléctrica relativa do material |
| ϕ_m | Função trabalho do metal |

| | |
|----------------|---|
| ϕ_s | Função trabalho do semiconductor |
| γ | Tensão superficial |
| γ_l | Tensão superficial do líquido |
| γ_{LG} | Tensão superficial entre o líquido e o gás |
| γ_{SG} | Tensão superficial entre o sólido e o gás |
| γ_{SL} | Tensão superficial entre o sólido e o líquido |
| χ | Afinidade electrónica |
| λ | Comprimento de onda da radiação |
| ρ | Densidade específica de uma solução, expressa em g/cm ³ |
| ρ_A | Densidade da gota de líquido pendente |
| ρ_B | Densidade da atmosfera a envolver a gota pendente |
| σ | Densidade de carga por unidade de volume das placas de um condensador |
| Γ | Adsorção do surfactante numa superfície |
| Γ | Superfície das placas de um condensador |
| θ | Ângulo de fase |
| θ_0 | Ângulo de contacto inicial |
| θ_B | Ângulo de difração de Bragg |
| θ_c | Ângulo de contacto entre o líquido e a superfície |
| θ_{Sat} | Ângulo de contacto de saturação, quando a tensão superficial é mínima |

ACRÓNIMOS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| 1D | Estruturas a 1 dimensão |
| 2D | Estruturas a 2 dimensões |
| 3D | Estruturas a 3 dimensões |
| AC | Corrente alterna (Alternating Current) |
| AD | Absorção Dielétrica |
| AFM | Atomic Forces Microscope – microscópio de força atómica |
| BES | Back Scattered Electrons – eletrões retrodispersos |
| CAP | Capacidade |
| CEMOP | Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos (Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa) |
| CENIMAT | Centro de Investigação de Materiais (Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa) |
| CMC | Concentração de Micelas Crítica |
| CMD | Chemical Manganese Dioxide – Dióxido de manganês produzido por processos químicos |
| CV | Capacidade Volumétrica |
| DC | Corrente continua (Direct Current) |
| DF | Factor de dissipação (Dissipation Factor) |
| DOE | Design Of Experiencie (plano de uma experiência) |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry – calorimetria diferencial de varrimento |
| DRX | Difracção de raios X |
| EMD | Electrochemical Manganese Dioxide – Dióxido de manganês produzido por processos electroquímicos |
| ESL | Indutância em série equivalente (Equivalent Series Indutance) |
| ESR | Resistência em série equivalente (Equivalent Series Resistance) |
| EUA | Estados Unidos da América |
| EWOD | Electrowetting On Dielectric – Electro-impregnação no dielétrico |
| fc | Factor de Cobertura |
| FCT | Faculdade de Ciências e Tecnologia |
| FIB | Focused Ion Beam – Feixe de iões focado |
| FSCOSD | Física dos Semicondutores, Optoelectrónica e Sistemas Desordenados |
| GIXRD | Grazing Incidence X-ray diffraction – difracção de raios-X rasante |
| HR | Humidade relativa |
| I3N | Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação |
| IPC | Instituto de Polímeros e Compósitos |
| LC | Corrente de fuga (Leakage Current) |

| | |
|------|--|
| LCR | Indutância, Capacidade, Resistência |
| MCS | Miccel Concentration Saturation |
| MIS | Metal Isolante Semicondutor |
| NA | Nitrato de amónio |
| NMD | Natural Manganese Dioxide – Mineral natural de dióxido de manganês |
| OIT | Oxidative Induction Time – Tempo de indução oxidativa |
| PSD | Position Sensitive Detector – detector de posição |
| QREN | Quadro de Referência Estratégico Nacional |
| RF | Rádio Frequência |
| RNM | Ressonância Nuclear Magnética |
| SA | Surfactante Aniónico |
| SC | Surfactante Catiónico |
| SEM | Scanning Electron Microscopy – microscopia electrónica de varrimento |
| SI | Sistema Internacional |
| SNI | Surfactante Não Iónico |
| SZ | Surfactantes Zeteriónico |
| Tc | Temperatura de cristalização |
| TEM | Transmission Electron Microscopy – microscopia electrónica de trnsmissão |
| TFP | Tauchen-Formierung-Pyrolyse – Imersão – Formação - Pirólise |
| TG | Transição vitrea |
| TGA | Thermo Gravimetric Analysis |
| u.a. | Unidades arbitrárias |
| EU | União Europeia |
| UNL | Universidade Nova de Lisboa |
| VC | Voltametria Cíclica |
| Z | Impedância |

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1. <u>INTRODUÇÃO</u> | 1 |
| 1.1. MOTIVAÇÃO | 3 |
| 1.2. KEMET CORPORATION – A FÁBRICA EM ÉVORA | 5 |
| 1.3. CENIMAT/I3N – CENTRO DE INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS | 7 |
| 1.4. BIBLIOGRAFIA | 9 |
| CAPÍTULO 2. <u>Os CONDENSADORES</u> | 11 |
| 2.1. CONDENSADORES E SUA EVOLUÇÃO | 13 |
| 2.2. PRINCÍPIOS FÍSICOS | 16 |
| 2.3. TIPOS DE CONDENSADORES | 23 |
| 2.3.1. <u>Condensadores de papel</u> | 24 |
| 2.3.2. <u>Condensadores de mica</u> | 24 |
| 2.3.3. <u>Condensadores de cerâmica</u> | 25 |
| 2.3.4. <u>Condensadores poliméricos</u> | 25 |
| 2.3.5. <u>Condensadores electrolíticos</u> | 26 |
| 2.3.6. <u>Condensadores variáveis</u> | 28 |
| 2.4. APLICAÇÕES | 29 |
| 2.5. BIBLIOGRAFIA | 31 |
| CAPÍTULO 3. <u>Os CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS</u> | 35 |
| 3.1. INTRODUÇÃO | 37 |
| 3.2. TÂNTALO | 40 |
| 3.3. PENTÓXIDO DE TÂNTALO | 47 |
| 3.4. DIÓXIDO DE MANGANÊS | 50 |
| 3.5. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO NITRATO DE MANGANÊS | 57 |
| 3.6. PROPRIEDADES FÍSICAS DE UM CONDENSADOR TA/Ta ₂ O ₅ /MnO ₂ | 59 |
| 3.6.1. <u>Modos de falhas e mecanismos de “auto-cura”</u> | 63 |
| 3.6.2. <u>Resistência série equivalente, ESR</u> | 65 |
| 3.7. ESTADO DA ARTE | 67 |
| 3.8. BIBLIOGRAFIA | 69 |
| CAPÍTULO 4. <u>PROCESSO DE FABRICO</u> | 77 |
| 4.1. PÓ DE TÂNTALO – PRENSAGEM E SINTERIZAÇÃO | 80 |
| 4.2. FORMAÇÃO DA CAMADA DIELECTRICA | 83 |
| 4.3. FORMAÇÃO DA CAMADA SEMICONDUTORA – MnO ₂ | 89 |
| 4.4. FORMAÇÃO DAS CAMADAS DE CONTACTO | 92 |
| 4.5. LIGAÇÃO AO TERMINAL E ENCAPSULAMENTO | 95 |
| 4.6. ENVELHECIMENTO E ENFITAMENTO | 96 |

| | |
|--|------------|
| 4.7. BIBLIOGRAFIA | 96 |
| CAPÍTULO 5. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O FACTOR DE COBERTURA | 99 |
| 5.1. FORMAÇÃO DO ÂNODO..... | 101 |
| 5.2. FORMAÇÃO DO DIELECTRICO Ta_2O_5 | 102 |
| 5.3. FORMAÇÃO DO SEMICONDUTOR MnO_2 | 103 |
| 5.4. UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS..... | 107 |
| 5.4.1. <u>Surfactantes</u> | 108 |
| 5.4.1.1. Surfactantes aniónicos | 110 |
| 5.4.1.2. Surfactantes catiónicos | 111 |
| 5.4.1.3. Surfactantes não-iónicos | 112 |
| 5.4.1.4. Surfactantes zeteriónicos | 112 |
| 5.4.2. <u>Formação de micelas</u> | 113 |
| 5.4.3. <u>Tensão superficial</u> | 115 |
| 5.5. ELECTRO-IMPREGNAÇÃO EM UM DIELECTRICO | 118 |
| 5.6. BIBLIOGRAFIA | 121 |
| CAPÍTULO 6. PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 123 |
| 6.1. PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES | 125 |
| 6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES | 129 |
| 6.2.1. <u>Ângulos de contacto e tensão superficial</u> | 129 |
| 6.2.2. <u>DSC E TGA</u> | 133 |
| 6.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS .. | 137 |
| 6.3.1. <u>Microscópio óptico</u> | 138 |
| 6.3.2. <u>DRX</u> | 138 |
| 6.3.3. <u>SEM- scanning electron microscopy</u> | 140 |
| 6.4. MEDIDA DO FACTOR DE COBERTURA..... | 142 |
| 6.5. CARACTERIZAÇÃO ELÉCTRICA..... | 143 |
| 6.5.1. <u>Testes de vida</u> | 145 |
| 6.6. BIBLIOGRAFIA | 146 |
| CAPÍTULO 7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS | 149 |
| 7.1. VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DA CAMADA DIELECTRICA DE PENTÓXIDO DE TÂNTALO | 151 |
| 7.2. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE MANGANÊS | 160 |
| 7.2.1. <u>Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto</u> | 160 |
| 7.2.2. <u>Medidas de TGA/DSC</u> | 162 |
| 7.2.3. <u>Medidas de DRX</u> | 164 |
| 7.3. ADIÇÃO DE NITRATO DE AMÓNIO À SOLUÇÃO DE NITRATO DE MANGANÊS | 166 |
| 7.3.1. <u>Medidas de condutividade e de densidade</u> | 166 |
| 7.3.2. <u>Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto</u> | 167 |
| 7.3.3. <u>Medidas de TGA/DSC</u> | 169 |
| 7.3.4. <u>Medidas de DRX</u> | 171 |
| 7.3.5. <u>Produção dos condensadores com a adição de nitrato de amónio</u> | 171 |
| 7.4. ADIÇÃO DE POEA A ÁGUA E ÁCIDO ACÉTICO | 182 |
| 7.4.1. <u>Medidas de condutividade e pH</u> | 182 |

| | |
|---|-----|
| 7.4.2. <u>Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto</u> | 184 |
| 7.4.3. <u>Medidas de TGA/DSC</u> | 187 |
| 7.4.4. <u>Medidas de DRX</u> | 189 |
| 7.4.5. <u>Condensadores produzidos com a adição de POEA</u> | 190 |
| 7.5. ADIÇÃO DE BEROL A NITRATO DE MANGANÊS E A ÁGUA | 202 |
| 7.5.1. <u>Medidas de condutividade e pH</u> | 202 |
| 7.5.2. <u>Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto</u> | 203 |
| 7.5.3. <u>Medidas de TGA/DSC</u> | 205 |
| 7.5.4. <u>Medidas de DRX</u> | 206 |
| 7.5.5. <u>Condensadores produzidos com a adição de berol e com electro-impregnação</u> | 207 |
| 7.6. ADIÇÃO DE TRITON AO NITRATO DE MANGANÊS | 219 |
| 7.6.1. <u>Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto</u> | 220 |
| 7.6.2. <u>Medidas de TGA/DSC</u> | 222 |
| 7.6.3. <u>Medidas de DRX</u> | 225 |
| 7.6.4. <u>Condensadores produzidos com a adição de triton</u> | 227 |
| 7.7. BIBLIOGRAFIA | 272 |
| CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS | 273 |
| 8.1. CONCLUSÕES | 275 |
| 8.1.1 <u>Variação das condições de formação da camada dieléctrica de pentóxido de tântalo</u> | 276 |
| 8.1.2. <u>Surfactantes</u> | 277 |
| 8.1.3. <u>Impregnação dos ânodos</u> | 279 |
| 8.2. PERSPECTIVAS FUTURAS | 282 |
| 8.3. BIBLIOGRAFIA | 283 |

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

| | | |
|------------|---|---|
| Figura 1.1 | Evolução no desenvolvimento dos telemóveis [3]..... | 4 |
| Figura 1.2 | Evolução tecnológica dos computadores portáteis, nos últimos 30 anos [4]. | 4 |
| Figura 1.3 | Fábrica de condensadores de tântalo em Évora..... | 6 |
| Figura 1.4 | Fotografia do CENIMAT/I3N (à esquerda) [7]; Exemplo de nanofabricação: gravação em fibras de celulose (à direita) [8]. | 7 |
| Figura 1.5 | Esquema representativo do I3N (Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação) [9]. | 8 |

CAPÍTULO 2. OS CONDENSADORES

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1 | Ilustração da garrafa de Leyden [2, 5]..... | 14 |
| Figura 2.2 | Experiência com a garrafa de Leyden de Ewald Georg von Kleist [7]..... | 14 |
| Figura 2.3 | Primeiro condensador plano, desenvolvido por John Bevis [6]. | 15 |
| Figura 2.4 | Primeiro condensador com dieléctrico de ar, construído por Franz Ulrich Theodor Aepinus [9]. | 15 |
| Figura 2.5 | Dispositivo Electrophorous, desenvolvido por Alessandro Volta, que serviu de base aos condensadores actuais [1] | 16 |
| Figura 2.6 | Condensador de placas planas e paralelas, separadas por uma distância, d [10]. | 17 |
| Figura 2.7 | Exemplificação do campo eléctrico entre as placas paralelas de um condensador [10]. | 17 |
| Figura 2.8 | Mudança de fase da corrente e da tensão, de um condensador [11]. | 19 |
| Figura 2.9 | (a) Impedância total do condensador, abaixo da ressonância; (b) Impedância total do condensador acima da ressonância [14]. | 20 |
| Figura 2.10 | Circuito equivalente real de um condensador [14]..... | 21 |
| Figura 2.11 | Gráfico da impedância em função da frequência aplicada a um condensador [14]. | 22 |
| Figura 2.12 | Esquema de montagem de um condensador de papel [21, 22]. | 24 |
| Figura 2.13 | Esquema de montagem de um condensador de mica. | 24 |
| Figura 2.14 | Esquema representativo de um condensador cerâmico [25]. | 25 |
| Figura 2.15 | Esquema de montagem de um condensador de polímero [27]. | 26 |
| Figura 2.16 | Esquema de montagem de um condensador electrolítico sólido [adaptado de 23]. | 27 |
| Figura 2.17 | Esquema de montagem e fotografias de condensadores variáveis [23, 31]. | 28 |
| Figura 2.18 | Capacidade vs tensão dos diferentes tipos de condensadores existentes actualmente no mercado [adaptado de 36]. | 31 |

CAPÍTULO 3. OS CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 3.1 | Fotografia de um condensador de tântalo com dióxido de manganês, com marcação. | 38 |
| Figura 3.2 | Relação existente entre os condensadores cerâmicos, de tântalo e de alumínio [adaptado de 8, 9]. | 40 |
| Figura 3.3 | Gráfico com a distribuição das áreas onde é utilizado o tântalo [11]. | 41 |
| Figura 3.4 | Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, característica da estrutura cristalina do tântalo [12]. | 42 |
| Figura 3.5 | Esquema simplificado do método de obtenção do Ta_2O_5 e do K_2TaF_7 , a partir de minérios [adaptado de 13]. | 43 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 3.6 | Esquema de dois processos distintos, utilizados na obtenção de pós de tântalo a partir do K_2TaF_7 [adaptado de 23]. | 44 |
| Figura 3.7 | Desenvolvimento do pó para utilizar em condensadores, mostrando a relação entre a sua microestrutura e a capacidade obtida [24]. | 44 |
| Figura 3.8 | Evolução da capacidade, por unidade de volume, do pó de tântalo, ao longo das últimas décadas [25]. | 45 |
| Figura 3.9 | Evolução ao longo do tempo de um condensador do tipo A (1206), produzidos com pó de tântalo com diferentes granulometrias [26]. | 45 |
| Figura 3.10 | Micrografia obtida por SEM de pó de tântalo com diferentes granulometrias e cargas específicas de 18k CV/g e 150k CV/g. As ampliações são de 400x (esquerda) e 20 000x (direita). | 46 |
| Figura 3.11 | Esquema da estrutura cristalina do pentóxido de tântalo [29, 30]. | 47 |
| Figura 3.12 | Zona de cristalização verificada num filme anódico de pentóxido de tântalo [31]. | 48 |
| Figura 3.13 | Gráfico que mostra a variação da espessura do dielétrico formado, com a tensão de formação aplicada [34]. | 49 |
| Figura 3.14 | Fotografia do mineral pirolusite [44]. | 50 |
| Figura 3.15 | Espectro de condutividade de diferentes materiais, desde os isolantes até aos condutores [adaptado de 47]. | 51 |
| Figura 3.16 | Estrutura octaedra, característica do MnO_6 [3]. | 52 |
| Figura 3.17 | Estrutura cristalina do tipo rútilo, característica do isótopo $\beta - MnO_2$ [61]. | 52 |
| Figura 3.18 | Esquema representativo da estrutura da forma pirolusítica do MnO_2 [63]. | 52 |
| Figura 3.19 | Esquema representativo da estrutura da ramsdelite do MnO_2 [63]. | 53 |
| Figura 3.20 | Comparação entre os difractogramas de uma amostra de dióxido de manganês, $\gamma-MnO_2$, e de uma amostra de ramsdelite [37]. | 54 |
| Figura 3.21 | Esquema representativo da estrutura da forma Nesutite do MnO_2 [62]. | 54 |
| Figura 3.22 | Desenho esquemático do desvio verificado no pico (110) no difractograma de uma amostra de $\gamma-MnO_2$ [37]. | 54 |
| Figura 3.23 | Esquema representativo do efeito micro maclagem que ocorre nos planos (061) e (021) de uma estrutura ramsdelite ideal [37]. | 55 |
| Figura 3.24 | Efeito do micro maclagem no difractograma do $\gamma-MnO_2$ [37]. | 55 |
| Figura 3.25 | Esquema representativo da estrutura de $\alpha - MnO_2$ [62]. | 56 |
| Figura 3.26 | Estrutura em espinela adoptada pelo $\lambda-MnO_2$ [66]. | 56 |
| Figura 3.27 | Estrutura em camadas do $\delta-MnO_2$ [66]. | 57 |
| Figura 3.28 | Diagrama de bandas de um condensador de tântalo e dióxido de manganês, quando não é aplicada qualquer tensão [79]. | 60 |
| Figura 3.29 | Diagramas de energia, para uma estrutura MIS ideal, quando $V \neq 0$, para os casos: (a) acumulação de portadores; (b) depleção de portadores; (c) inversão de portadores [80]. | 61 |
| Figura 3.30 | Desenho esquemático do mecanismo de Poole-Frenkel [84]. | 62 |
| Figura 3.31 | (a) Representação esquemática do diagrama de bandas de um metal e de um semiconductor tipo-n; (b) Diagrama de bandas com contacto entre o metal e o semiconductor tipo-n [85]. | 63 |
| Figura 3.32 | Mecanismo de "auto-cura" do dielétrico nos condensadores de tântalo e dióxido de manganês [88]. | 64 |
| Figura 3.33 | Sequência do modo de falha de um condensador de tântalo por ignição [88]. | 65 |
| Figura 3.34 | Esquema representativo da distribuição dos elementos capacitivos, electricamente ligados pelos materiais do ânodo e do cátodo [89]. | 66 |
| Figura 3.35 | Esquema representativo de uma "malha-RC" de um condensador de tântalo com dióxido de manganês [90]. | 66 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 3.36 | Condensador de tântalo em folha [92]. | 67 |
| Figura 3.37 | Estrutura actual de um condensador de tântalo/dióxido de manganês [89] | 67 |

CAPÍTULO 4. PROCESSO DE FABRICO

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.1 | Esquema resumido do processo de fabrico de um condensador de tântalo com dióxido de manganês. | 79 |
| Figura 4.2 | Representação esquemática de um condensador de tântalo de montagem superficial, produzido pela Kemet. | 80 |
| Figura 4.3. | Fotografia de uma tina com pó de tântalo [1]. | 80 |
| Figura 4.4 | Micrografias obtidas por SEM de pós com diferentes granulometrias. | 81 |
| Figura 4.5 | Esquema de prensagem de um ânodo de tântalo: (a) introdução do pó; (b) prensagem do pó; (c) ânodo prensado [2]. | 81 |
| Figura 4.6 | Esquema da ligação entre as partículas de tântalo ao longo do processo de formação do ânodo [2]. | 82 |
| Figura 4.7 | Sinterização de um ânodo de tântalo poroso, levando à contracção do corpo e à diminuição do tamanho dos poros. | 82 |
| Figura 4.8 | Ânodo de tântalo: (a) prensado e não sinterizado; (b) já sinterizado. | 83 |
| Figura 4.9 | Fotografia dos ânodos de tântalo, antes e após a soldadura à barra [3]. | 83 |
| Figura 4.10 | Esquema de uma montagem utilizada na produção da camada dieléctrica de pentóxido de tântalo. | 84 |
| Figura 4.11 | Micrografia obtida por SEM de um ânodo de tântalo já com o dieléctrico formado. | 85 |
| Figura 4.12 | Curva típica da corrente e da voltagem, medidas durante o processo de formação do dieléctrico, o pentóxido de tântalo [5]. | 85 |
| Figura 4.13 | Esquema do crescimento do dieléctrico, o pentóxido de tântalo. | 86 |
| Figura 4.14 | Esquema da migração do oxigénio para o interior do tântalo, formando o pentóxido de tântalo [2]. | 87 |
| Figura 4.15 | Isolamento das impurezas, durante o crescimento da camada dieléctrica [9]. | 87 |
| Figura 4.16 | Paleta de cores que permite relacionar a cor de um ânodo com a sua espessura e com a sua tensão de pré formação. | 88 |
| Figura 4.17 | Fotografias de ânodos produzidos com diferentes tensões de formação. | 88 |
| Figura 4.18 | (a) Fotografia do processo de aplicação do anel de teflon nos ânodos, já com a camada dieléctrica formada; (b) Desenho esquemático do anel de teflon no ânodo. | 88 |
| Figura 4.19 | Esquema que mostra a impregnação no interior dos poros mais finos, no interior do anodo do condensador. | 90 |
| Figura 4.20 | Micrografia obtida por SEM de um condensador de tântalo com a camada de dióxido de manganês já formada. | 90 |
| Figura 4.21 | Micrografias obtidas por SEM de condensadores de tântalo (a) com má cobertura da camada de dióxido de manganês, (b) com boa cobertura da camada de dióxido de manganês. | 91 |
| Figura 4.22 | Micrografia obtida por SEM da camada externa de MnO_2 de um condensador de Ta/MnO_2 . | 91 |
| Figura 4.23 | Esquema representativo dos vários passos executados na produção da camada catódica, nas máquinas de produção existentes na fábrica da Kemet, em Évora. | 92 |
| Figura 4.24 | Esquema da formação da camada de contacto, da grafite e da prata. | 93 |
| Figura 4.25 | Micrografia, obtida por SEM, da camada de prata de um condensador de Ta/MnO_2 . | 94 |
| Figura 4.26 | Micrografia, obtida por SEM, onde é possível visualizar as várias camadas constituintes de um condensador de Ta/MnO_2 . | 95 |
| Figura 4.27 | Fotografia da banda, já com os condensadores ligados aos terminais. | 95 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.28 | Fotografia da banda, com os condensadores encapsulados, em resina epoxídica. | 96 |
|-------------|---|----|

CAPÍTULO 5. FACTORES QUE INFLUENCIAM O FACTOR DE COBERTURA

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 5.1 | Micrografias, obtidas por SEM, de ânodos com dióxido de manganês produzido com: (a) nitrato de manganês com mais baixa densidade, (b) nitrato de manganês com densidade mais elevada. | 103 |
| Figura 5.2 | Fotografias em corte de dois ânodos impregnados com nitrato de manganês com diferentes percentagens de sólidos: (a) 10% de sólidos na solução de nitrato, com o MnO_2 concentrado em cerca de 10% da superfície do ânodo, na parte mais externa; (b) 61% de sólidos na solução de nitrato, com o MnO_2 mais distribuído no interior do ânodo. | 104 |
| Figura 5.3 | Fotografias e micrografias, obtidas por SEM de ânodos produzidos com: conversão em atmosfera húmida (em cima); conversão em atmosfera seca (em baixo). | 105 |
| Figura 5.4 | Esquema do procedimento utilizado para determinar se o deslocamento do nitrato de manganês ocorre durante o pré-aquecimento ou durante a conversão em MnO_2 | 106 |
| Figura 5.5 | Micrografias obtidas por SEM, do ânodo cortado, onde é possível visualizar a ausência de MnO_2 na extremidade fracturada. | 106 |
| Figura 5.6 | Ilustração esquemática de uma molécula de surfactante [10]. | 109 |
| Figura 5.7 | Esquema representativo da adsorção das moléculas de surfactante a uma superfície hidrofílica [12]. | 110 |
| Figura 5.8 | Estruturas representativas dos surfactantes aniónicos. | 110 |
| Figura 5.9 | Estruturas de alguns surfactantes catiónicos [8]. | 111 |
| Figura 5.10 | Estruturas representativas dos surfactantes não-iónicos [8]. | 112 |
| Figura 5.11 | Estruturas representativas de surfactantes zeteriónicos [8]. | 112 |
| Figura 5.12 | Estruturas formadas pelas moléculas de surfactante, quando é atingido o CMC: (a) micela esférica [14]; (b) micela reversa [15]; (c) micela bicontinua [16]; (d) micela lamelar [17]; (e) micela com estrutura de vesícula [18]. | 113 |
| Figura 5.13 | Representação esquemática da dependência com a concentração de algumas propriedades físico-químicas dos surfactantes iónicos [19]. | 114 |
| Figura 5.14 | (a) Vista esquemática de uma interface entre dois meios, a nível molecular; (b) Esquema simplificado das moléculas próximas da interface água/ar [21]. | 115 |
| Figura 5.15 | Efeito sobre a tensão superficial, quando é adicionado um componente a uma solução aquosa. | 117 |
| Figura 5.16 | Esquema ilustrativo da variação da tensão superficial em função da adição de surfactante à solução [24]. | 117 |
| Figura 5.17 | Modificação do ângulo de contacto, por aplicação de eletro-impregnação no dieléctrico: (a) sem campo eléctrico aplicado, (b) com campo eléctrico aplicado [27]. | 118 |
| Figura 5.18 | Esquema de electrocapilaridade entre (a) o metal e o electrólito; (b) entre um material isolante e um electrólito [6]. | 119 |
| Figura 5.19 | Desenho da distribuição da carga eléctrica na da extremidade da gota de líquido [26]. | 119 |
| Figura 5.20 | Diminuição do ângulo de contacto dependendo da tensão superficial aplicada: (a) Sem tensão aplicada, o ângulo de contacto é determinado pela Lei de Young; (b) O ângulo de contacto diminui com o aumento da tensão aplicada; (c) valor mínimo do ângulo de contacto [26]. | 120 |

CAPÍTULO 6. PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

| | | |
|------------|--|-----|
| Figura 6.1 | Equipamento "OCA 15 plus", da Dataphysics, para medidas de ângulo de contacto e tensão superficial, existente no CENIMAT [1]. | 129 |
|------------|--|-----|

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 6.2 | Modelo de Young da medida de ângulo de contacto de uma gota de líquido numa superfície sólida, mostrando a relação entre as três tensões interfaciais (sólido e líquido, sólido e vapor e líquido e vapor) e o ângulo de contacto. | 130 |
| Figura 6.3 | Gota de líquido sobre uma superfície, com diferentes valores de tensão superficial [5]. | 131 |
| Figura 6.4 | Esquema representativo de algumas propriedades físicas de interfaces com diferentes tensões superficiais. | 131 |
| Figura 6.5 | Esquema utilizado no cálculo da tensão superficial de um líquido através do método de gota pendente [6, 7]. | 132 |
| Figura 6.6 | Esquema representativo do método da placa de Wilhelmy para medidas da tensão superficial de líquidos [8, 9] | 132 |
| Figura 6.7 | Equipamento de análises térmicas simultâneas (DSC/TGA) STA 449 F3 Jupiter, da Netzsch, existente no CENIMAT, da FCT/UNL. | 134 |
| Figura 6.8 | Esquema representativo de uma análise por DSC [14]. | 135 |
| Figura 6.9 | Curva esquemática, que demonstra como se evidenciam as diferentes propriedades do material numa curva DSC [15]. | 135 |
| Figura 6.10 | Esquema representativo de uma medida de TGA [17]. | 137 |
| Figura 6.11 | Exemplo de uma análise termo-gravimétrica [18]. | 137 |
| Figura 6.12 | Fotografia do microscópio óptico Olympus BX51, existente nos laboratórios do CENIMAT [19]. | 138 |
| Figura 6.13 | Fotografia de um ânodo em corte, obtido através do microscópio óptico Nikon Eclipse ME600, existente no laboratório da KEMET. | 138 |
| Figura 6.14 | Difratómetro X'Pert PRO MRD, da PANalyticas, existente no CENIMAT [20]. | 139 |
| Figura 6.15 | Esquema representativo da aplicação da lei de Bragg [21]. | 140 |
| Figura 6.16 | Difratograma, de um condensador de Ta/MnO ₂ , obtido com uma radiação monocromática do cobre (Cu-K α = 1,5406 Å). | 140 |
| Figura 6.17 | Fotografia do microscópio electrónico de varrimento "CrossBeam Workstation (SEM-FIB)", da Zeiss Auriga, existente no CENIMAT [23]. | 141 |
| Figura 6.18 | Microscopia electrónica de varrimento de um condensador de tântalo e dióxido de manganês. | 142 |
| Figura 6.19 | Modelos dos circuitos utilizados para medir os condensadores: (a) em série; (b) em paralelo. | 144 |
| Figura 6.20 | Esquematização do tipo de medida utilizada, em função da frequência [adaptado de 25]. .. | 144 |
| Figura 6.21 | Esquema utilizado na medida da impedância: ponte de auto-balancing [25]. | 145 |

CAPÍTULO 7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura 7.1 | Imagens obtidas por SEM, da camada dielétrica formada com diferentes condições, para o 33 μ F/10 V. | 154 |
| Figura 7.2 | Imagem obtida por SEM da superfície do dielétrico, formado com 5,0% de ácido fosfórico, com uma densidade de corrente de 0,25 A, a uma temperatura de 25 °C. | 154 |
| Figura 7.3 | Imagens obtidas por SEM da camada semicondutora, do 150 μ F/10V, produzidos com diferentes condições para formação da camada dielétrica. | 156 |
| Figura 7.4 | Gráficos da capacidade, DF, ESR e LC dos condensadores 150 μ F/10, produzidos em laboratório, com diferentes parâmetros, para formação da camada catódica. Os parâmetros eléctricos foram medidos após a formação das camadas de contacto. | 157 |
| Figura 7.5 | Gráficos da capacidade, DF, ESR e LC do 33 μ F/10, produzidos em laboratório, com diferentes parâmetros para formação da camada catódica. | 158 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 7.6 | Gráficos do DF, ESR e LC do 150 μ F/10, produzidos nas máquinas de produção, com diferentes parâmetros para formação da camada catódica. Os parâmetros eléctricos foram medidos após o envelhecimento dos condensadores..... | 160 |
| Figura 7.7 | (a) Variação do ângulo de contacto ao, longo do tempo, de uma gota de nitrato de manganês, em uma superfície de tântalo metálico; (b) Fotografia da gota, no instante em que cai na superfície..... | 161 |
| Figura 7.8 | Medida da tensão superficial de uma gota de nitrato de manganês, com uma densidade de 1,2 g/cm ³ . d1 é o diâmetro mínimo da gota, d2 é o diâmetro máximo da gota. | 161 |
| FFigura 7.9 | Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm ³ . | 162 |
| Figura 7.10 | Gráfico da perda de massa pela decomposição do nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm ³ , em óxido de manganês. | 163 |
| Figura 7.11 | Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de manganês, com densidade 1,9 g/cm ³ . | 163 |
| Figura 7.12 | Comparação entre o TGA e o DSC de duas amostras de nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm ³ , com decomposição a ar (linha verde) e em azoto (linha vermelha)... | 164 |
| Figura 7.13 | Difractograma de raios X, usando o método de Bragg-Grentano, de uma amostra de MnO ₂ , produzida pela pirólise do nitrato de manganês, sobre uma superfície de vidro. | 165 |
| Figura 7.14 | Fotografias da queda de gotas de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de nitrato de amónio, numa superfície de tântalo metálico. | 168 |
| Figura 7.15 | Variação do ângulo de contacto, de soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de nitrato de amónio, em superfícies de tântalo metálico. NA - nitrato de amónio | 168 |
| Figura 7.16 | Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de amónio. | 169 |
| Figura 7.17 | Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês, com a adição de 0,05% de nitrato de amónio..... | 170 |
| Figura 7.18 | Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de nitrato de amónio. | 170 |
| Figura 7.19 | Difractogramas da decomposição do nitrato de manganês, com concentrações diferentes de nitrato de amónio, NA. | 171 |
| Figura 7.20 | Fotografias dos ânodos, após os banhos para formação da camada interna de dióxido de manganês | 172 |
| Figura 7.21 | Micrografias obtidas por SEM dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a adição de nitrato de amónio. | 174 |
| Figura 7.22 | Gráficos da cobertura e dos parâmetros eléctricos, obtidos no 1ºDOE do nitrato de amónio, com condensadores produzidos com pó de 80k CV/g. Medidas realizadas após formação da camada de contacto. | 175 |
| Figura 7.23 | Gráficos da cobertura e dos parâmetros eléctricos, obtidos no 1ºDOE do nitrato de amónio, com condensadores produzidos com pó de 150k CV/g. | 176 |
| Figura 7.24 | Micrografias obtidas por SEM dos condensadores produzidos no 2º DOE, com a adição de nitrato de amónio. | 178 |
| Figura 7.25 | Micrografias obtidas por SEM das superfícies de ânodos produzidos com a VAR A (em cima) e com a VAR B (em baixo). | 179 |
| Figura 7.26 | Gráficos da cobertura e dos parâmetros eléctricos, do 2ºDOE em nitrato de amónio, com os condensadores produzidos com pó de 150k CV/g. | 179 |
| Figura 7.27 | Gráficos da cobertura e dos parâmetros eléctricos, obtidos no 3ºDOE do nitrato de amónio, após a formação da camada catódica dos condensadores produzidos com pó de 150k CV/g. | 180 |
| Figura 7.28 | Gráficos do DF, ESR e LC, obtidos no 3ºDOE do nitrato de amónio, após o envelhecimento dos condensadores produzidos com pó de 150k CV/g. | 181 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 7.29 | Fotografia das soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de POEA. ... | 182 |
| Figura 7.30 | Gráfico da condutividade em função da concentração de POEA adicionado a água, para diferentes temperaturas..... | 183 |
| Figura 7.31 | Gráfico da condutividade (esquerda) e do pH (direita), em função da concentração do POEA em ácido acético. | 184 |
| Figura 7.32 | Variação da tensão superficial, em função da concentração de POEA adicionado a água. | 185 |
| Figura 7.33 | Variação do ângulo de contacto, de uma gota de água com diferentes concentrações POEA, em uma superfície de tântalo metálico..... | 185 |
| Figura 7.34 | Fotografias da impregnação de uma gota de água, com diferentes concentrações de POEA, sobre um ânodo de tântalo..... | 186 |
| Figura 7.35 | Variação da tensão superficial, em função da concentração de POEA adicionado à solução com ácido acético. | 187 |
| Figura 7.36 | Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de POEA, realizada em cadinhos de alumínio, a atmosfera ambiente. | 187 |
| Figura 7.37 | Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de POEA, em atmosfera de azoto, em cadinhos de Pt/Rh..... | 188 |
| Figura 7.38 | Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês sem e com diferentes concentrações de POEA, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto. | 189 |
| Figura 7.39 | Difractogramas de duas amostras de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de POEA. | 189 |
| Figura 7.40 | Micrografias, obtidas por SEM, dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a utilização de POEA. | 192 |
| Figura 7.41 | Micrografias, obtidas por SEM, da superfície dos ânodos, impregnados no 1º DOE com a utilização de POEA. | 193 |
| Figura 7.42 | Gráficos da cobertura, do DF, ESR e LC, obtidos no 1ºDOE com a utilização do POEA, medidos após a formação das camadas de contacto. | 194 |
| Figura 7.43 | Micrografias, obtidas por SEM, nos ânodos, em corte, produzidos no 2º DOE com a utilização de POEA. | 196 |
| Figura 7.44 | Gráficos da cobertura, do DF, ESR e LC, das variações produzidas no 2º DOE com POEA. .. | 196 |
| Figura 7.45 | Gráficos do DF, ESR e LC do teste final das variações realizadas no 2º DOE, com a utilização do POEA, obtidos após o envelhecimento dos condensadores. | 197 |
| Figura 7.46 | Fotografias dos ânodos, após 2, 8 e 16 banhos, das diferentes variações produzidas no 3º DOE, com a utilização de POEA. | 199 |
| Figura 7.47 | Micrografias, obtidas por SEM, dos ânodos produzidos no 3º DOE, com a utilização de POEA..... | 200 |
| Figura 7.48 | Gráficos da cobertura, em função do número de banhos, dos condensadores produzidos com a utilização de POEA. Resultados do 3ºDOE. | 201 |
| Figura 7.49 | Gráficos da variação do DF, ESR e LC, em função do número de banhos, dos condensadores produzidos no 3º DOE, com a utilização de POEA. | 201 |
| Figura 7.50 | Variação da tensão superficial, em função da concentração de berol, adicionado a água. ... | 204 |
| Figura 7.51 | Variação do ângulo de contacto, de uma gota de água com diferentes concentrações berol, em uma superfície de tântalo metálico, ao longo do tempo..... | 204 |
| Figura 7.52 | Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de berol, realizada em cadinhos de alumínio, em atmosfera ambiente, até 550 °C. | 205 |
| Figura 7.53 | Gráfico do TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de berol, em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera ambiente, até 400 °C. | 206 |
| Figura 7.54 | Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de berol, em atmosfera de azoto, até 400 °C. | 206 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 7.55 | Difractogramas de amostras de nitrato de manganês, com concentrações diferentes de berol. | 207 |
| Figura 7.56 | Fotografias dos ânodos após 4 e 8 banhos, produzidos no 1º DOE, com a utilização de berol e de electro-impregnação..... | 208 |
| Figura 7.57 | Gráficos da cobertura, do DF, do ESR e LC dos condensadores produzidos no 1ºDOE com a utilização do berol e de electro-impregnação. Valores medidos após a formação das camadas de contacto..... | 209 |
| Figura 7.58 | Fotografias dos ânodos, após 4, 6 e 8 banhos, e após a formação das camadas mais externas, produzidos no 2º DOE, com berol e electro-impregnação. | 211 |
| Figura 7.59 | Imagens, obtidas por SEM, da superfície e do interior dos ânodos produzidos no 2º DOE, com a utilização do berol e de electro-impregnação..... | 214 |
| Figura 7.60 | Gráficos dos parâmetros eléctricos, dos condensadores produzidos no 2ºDOE, com berol e electro-impregnação, medidos após a formação das camadas de contacto. | 215 |
| Figura 7.61 | Fotografias dos condensadores em corte, produzidos no 3º DOE com a utilização do berol e de electro-impregnação..... | 216 |
| Figura 7.62 | Imagens obtidas por SEM da superfície e do corte dos condensadores produzidos no 3ºDOE, com berol e electro-impregnação..... | 218 |
| Figura 7.63 | Gráficos da cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 3º DOE, com berol e electro-impregnação. Valores medidos após a formação das camadas de contacto. | 219 |
| Figura 7.64 | Variação da tensão superficial, em função da concentração de triton X-100 adicionado a nitrato de manganês. | 221 |
| Figura 7.65 | Variação do ângulo de contacto, de uma gota de nitrato de manganês com diferentes concentrações de triton X-100, numa superfície de tântalo metálico. | 221 |
| Figura 7.66 | Análise de TGA/DSC, de uma amostra de triton X-100, em cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto. | 222 |
| Figura 7.67 | Análise de TGA/DSC, de uma amostra de triton X-405 (em cima) e de anti-espuma (em baixo), em cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto. | 223 |
| Figura 7.68 | Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de triton X-100, em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto. | 224 |
| Figura 7.69 | Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês, com a adição de diferentes concentrações de triton X-100, em cadinhos de Pt/RH, em atmosfera de azoto..... | 224 |
| Figura 7.70 | Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês com: 0,05% de triton X-405 (em cima); 0,05% de triton X-100 + 0,05% de anti-espuma (em baixo)..... | 225 |
| Figura 7.71 | Difractogramas de amostras obtidas com a pirólise de nitrato de manganês com concentrações diferentes de triton X-100. | 226 |
| Figura 7.72 | Difractogramas de amostras obtidas com a pirólise de nitrato de manganês com concentrações diferentes de triton X-405. | 226 |
| Figura 7.73 | Comparação entre difractogramas de amostras preparadas com nitrato de manganês com e sem triton X-100, e nitrato de manganês com 0,05% de triton X-100 e 0,01% de anti-espuma. | 227 |
| Figura 7.74 | Fotografias, da superfície e em corte, dos condensadores produzidos com triton X-100 e com electro-impregnação (10V)..... | 228 |
| Figura 7.75 | Micrografias obtidas por SEM, da superfície e em corte, de condensadores produzidos no 1ºDOE com a utilização do triton X – 100 e de electro-impregnação..... | 230 |
| Figura 7.76 | Gráficos da cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 1º DOE, com o triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês e aplicação de electro-impregnação. Parâmetros medidos, após a formação das camadas de contacto. | 231 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 7.77 | Fotografias da espuma formada, no interior dos tanques de nitrato de manganês, devido à adição do triton X-100 e à sua agitação constante..... | 232 |
| Figura 7.78 | Fotografia das banheiras e do tanque de nitrato de manganês, com o triton X-100 adicionado, após a alteração do programa de controlo, para suspender a circulação do nitrato de manganês, entre os tanques e a banheira. | 233 |
| Figura 7.79 | Micrografias, obtidas por SEM, dos condensadores produzidos no 2ºDOE com triton X-100, nas máquinas de produção..... | 235 |
| Figura 7.80 | Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC, em função do número de banhos, do 150 μ F/10V com pó de 150k CV/g, produzidos na TFP6, no segundo DOE com triton X-100. Valores medidos após a formação das camadas de contacto..... | 236 |
| Figura 7.81 | Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC, em função do número de banhos, do 150 μ F/10V com pó de 80k, produzidos na TFP6, no segundo DOE, com triton X-100. Valores medidos após a formação das camadas de contacto. | 237 |
| Figura 7.82 | Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC, em função do número de banhos, dos condensadores 330 μ F/10V com pó de 80k, produzidos na TFP6, no segundo DOE com triton X-100. Valores após a formação das camadas de contacto..... | 237 |
| Figura 7.83 | Parâmetros eléctricos, do 150 μ F/10V, com pó de 150k CV/g, medidos após o seu envelhecimento. | 239 |
| Figura 7.84 | Parâmetros eléctricos do 150 μ F/10V, com pó de 80k CV/g, medidos após o seu envelhecimento. | 239 |
| Figura 7.85 | Parâmetros eléctricos do 330 μ F/10V, com pó de 80k CV/g, medidos após o seu envelhecimento. | 240 |
| Figura 7.86 | Fotografias em corte dos condensadores, após a sequência de imersão das diferentes variações do 3ºDOE com triton X-100, na TFP6, e respectivos valores de cobertura. | 243 |
| Figura 7.87 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 150 μ F/10V, com pó de 150k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton x-100, na TFP6. | 244 |
| Figura 7.88 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 150 μ F/10V, com pó de 80k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton x-100, na TFP6. | 245 |
| Figura 7.89 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 330 μ F/10V, com pó de 80k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 245 |
| Figura 7.90 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 470 μ F/10V, com pó de 50k CV/g, produzidas no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 246 |
| Figura 7.91 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 330 μ F/10V, com pó de 50k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 246 |
| Figura 7.92 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 220 μ F/16V, com pó de 40k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 247 |
| Figura 7.93 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 100 μ F/4V, com pó de 200k CV/g e pré-formação em ácido fosfórico, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 248 |
| Figura 7.94 | Imagens em corte, obtidas por SEM, do 100 μ F/4V, com pó de 200k CV/g e pré-formação em glicol, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6. | 248 |
| Figura 7.95 | Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 150 μ F/10V, com pó de 150K. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento..... | 249 |
| Figura 7.96 | Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 150 μ F/10V, com pó de 80k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento..... | 249 |
| Figura 7.97 | Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 470 μ F/10V, com pó de 50k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento..... | 250 |
| Figura 7.98 | Gráficos do DF, ESR e LC do 330 μ F/10V, com pó de 50k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento. | 251 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figura 7.99 | Gráficos do DF, ESR e LC do 220 $\mu\text{F}/16\text{V}$, com pó de 40k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento. | 251 |
| Figura 7.100 | Parâmetros eléctricos, obtidos no teste final da série piloto do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó de 80k CV/g. | 255 |
| Figura 7.101 | Parâmetros eléctricos, obtidos no teste final da série piloto do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g. | 255 |
| Figura 7.102 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 10 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g.... | 256 |
| Figura 7.103 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 10 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g... 257 | |
| Figura 7.104 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 15 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g.. 257 | |
| Figura 7.105 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 22 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g.... 258 | |
| Figura 7.106 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g.. 259 | |
| Figura 7.107 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 220 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g.. 259 | |
| Figura 7.108 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final, do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g... 260 | |
| Figura 7.109 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final do 47 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g.... 261 | |
| Figura 7.110 | Parâmetros eléctricos, medidos durante o teste final do 100 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g. | 261 |
| Figura 7.111 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 125°C, sem tensão aplicada, após 1000 horas de funcionamento, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 263 |
| Figura 7.112 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 125°C, sem tensão aplica, após 1000 horas de funcionamento, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 263 |
| Figura 7.113 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 125°C e 0,67 x Vr, após 1000 horas de funcionamento, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 264 |
| Figura 7.114 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 125 °C e 0,67 x Vr, após 1000 horas de funcionamento, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 265 |
| Figura 7.115 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 85 °C/85 HR, após 1000 horas de funcionamento, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 266 |
| Figura 7.116 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida a 85°C/85HR, após 1000 horas de funcionamento, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 266 |
| Figura 7.117 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de estabilidade térmica, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 267 |
| Figura 7.118 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de estabilidade térmica, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 268 |
| Figura 7.119 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida, com impulsos de tensão a 125 °C, com uma tensão aplicada de 87%, da tensão nominal do condensador, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 269 |
| Figura 7.120 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida, com impulsos de tensão a 125°C com uma tensão aplicada de 87% da tensão nominal do condensador, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 269 |
| Figura 7.121 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida realizado a 85°C com uma tensão aplicada igual à tensão nominal do condensador, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 270 |
| Figura 7.122 | Variação dos parâmetros eléctricos, do teste de vida realizado a 85°C, com uma tensão aplicada igual à tensão nominal do condensador, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | 271 |

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 2. OS CONDENSADORES

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Constante dielétrica de alguns materiais mais comuns [11, 19]. | 23 |
| Tabela 2.2 | Propriedades do alumínio, do tântalo e dos seus óxidos. | 28 |
| Tabela 2.3 | Resumo das propriedades características dos diferentes tipos de condensadores comercializados actualmente [28, 30]. | 29 |

CAPÍTULO 3. OS CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 3.1 | Principais minerais onde é possível encontrar o tântalo [13]. | 42 |
|------------|---|----|

CAPÍTULO 5. FACTORES QUE PODEM INFLUENCIAR O FACTOR DE COBERTURA

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabela 5.1 | Valores típicos de tensão superficial (mN/m) entre algumas interfaces [8, 9]. | 109 |
| Tabela 5.2 | Factores mais importantes dos surfactantes aniónicos [8]. | 111 |
| Tabela 5.3 | Factores importantes dos surfactantes catiónicos [8]. | 111 |
| Tabela 5.4 | Factores importantes dos surfactantes não-iónicos. | 112 |
| Tabela 5.5 | Factores importantes dos surfactantes zeteriónicos [8]. | 113 |
| Tabela 5.6 | Tensão superficial (mN/m) de alguns líquidos, à temperatura de 25 °C [22, 23]. | 116 |

CAPÍTULO 6. PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabela 6.1 | Valores das constantes empíricas, em função do valor de S, utilizadas para o cálculo de H, através da equação 6.3 [6]. | 132 |
| Tabela 6.2 | Tipo de picos que ocorre na amostra, numa análise de DSC [11, 16]. | 136 |
| Tabela 6.3 | Limites eléctricos, considerados nos diversos testes de vida realizados [27]. | 146 |

CAPÍTULO 7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabela 7.1 | Variações das condições de formação do dielétrico utilizadas no 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$. | 152 |
| Tabela 7.2 | Variações das condições de formação do dielétrico, utilizadas no 33 $\mu\text{F}/10\text{ V}$. | 152 |
| Tabela 7.3 | Parâmetros eléctricos do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido em laboratório, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica. | 155 |
| Tabela 7.4 | Parâmetros eléctricos do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido em laboratório, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica. | 158 |
| Tabela 7.5 | Parâmetros eléctricos do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido nas máquinas de produção, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica. | 159 |
| Tabela 7.6 | Reflexões e respectivos planos cristalográficos do dióxido de manganês, obtido pela pirólise do nitrato de manganês, com densidade de 1,2 g/cm ³ . | 166 |
| Tabela 7.7 | Análise das soluções de nitrato de manganês, com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónia, a diferentes temperaturas. | 166 |
| Tabela 7.8 | Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónio, em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm ³ . | 166 |
| Tabela 7.9 | Variações executadas no 1º DOE, realizado com a adição de nitrato de amónio ao nitrato de manganês. | 172 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 7.10 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE. Os valores são dados em percentagem..... | 173 |
| Tabela 7.11 | Descrição das variações executadas no 2º DOE, realizado com a adição de nitrato de amónio ao nitrato de manganês..... | 176 |
| Tabela 7.12 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 2º DOE. Valores em percentagem..... | 177 |
| Tabela 7.13 | Variações executadas no 3º DOE, realizado com a adição de nitrato de amónio ao nitrato de manganês..... | 180 |
| Tabela 7.14 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 3º DOE..... | 180 |
| Tabela 7.15 | Análise das soluções de POEA dissolvido em água e adicionado a ácido acético, em diferentes concentrações de POEA, a diferentes temperaturas..... | 183 |
| Tabela 7.16 | Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de POEA em água..... | 184 |
| Tabela 7.17 | Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de POEA à solução com ácido acético..... | 186 |
| Tabela 7.18 | Descrição das variações executadas no 1º DOE, com a utilização de 0,1% e 0,6% de POEA..... | 190 |
| Tabela 7.19 | Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 1º DOE, com a utilização de 0,1% e 0,6% de POEA..... | 191 |
| Tabela 7.20 | Variações executadas no 2º DOE, realizado com a utilização de POEA, a 0,1%, em volume..... | 194 |
| Tabela 7.21 | Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 2º DOE, recorrendo à utilização do POEA..... | 195 |
| Tabela 7.22 | Descrição das variações executadas no 3º DOE realizado com a utilização de POEA..... | 198 |
| Tabela 7.23 | Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 3º DOE, após a realização dos 16 banhos, recorrendo à utilização do POEA..... | 199 |
| Tabela 7.24 | Análise das soluções de berol, com diferentes concentrações, adicionadas em nitrato de manganês, a diferentes temperaturas..... | 202 |
| Tabela 7.25 | Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de berol em água..... | 203 |
| Tabela 7.26 | Descrição das variações executadas no 1º DOE, realizado com a utilização de berol e electro-impregnação..... | 208 |
| Tabela 7.27 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE com a utilização do berol e electro-impregnação..... | 209 |
| Tabela 7.28 | Descrição das variações executadas no 2º DOE, com a utilização de berol e de electro-impregnação..... | 210 |
| Tabela 7.29 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 2º DOE, com a utilização do berol e de electro-impregnação..... | 212 |
| Tabela 7.30 | Descrição das variações do 3º DOE, com a utilização de berol e electro-impregnação..... | 216 |
| Tabela 7.31 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 3º DOE, com a utilização do berol e de electro-impregnação..... | 217 |
| Tabela 7.32 | Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de triton X-100 a nitrato de manganês..... | 220 |
| Tabela 7.33 | Variações executadas no 1º DOE, com a utilização de triton X - 100 e electro-impregnação..... | 228 |
| Tabela 7.34 | Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a utilização do triton X - 100 e de electro-impregnação..... | 229 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabela 7.35 | Valores médios da cobertura, DF, ESR e LC, medidos após a formação da camada de contacto, dos condensadores produzidos no 2ºDOE, com triton, na máquina de produção. | 234 |
| Tabela 7.36 | Comparação entre os valores da cobertura, DF, ESR e LC, medidos após 14 banhos da referência e 8 banhos da variação TX100, dos condensadores do 2ºDOE com triton, na máquina de produção. | 238 |
| Tabela 7.37 | Cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 3ºDOE, com triton X-100, na TFP6. Valores medidos após a formação das camadas de contacto, antes do encapsulamento..... | 242 |
| Tabela 7.38 | Cobertura e parâmetros eléctricos dos vários ânodos testados com triton X-100 na TFP 9, após a formação das camadas de contacto. | 253 |

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabela 8.1 | Comparação entre as propriedades das soluções utilizadas na impregnação dos ânodos com pó de elevado CV. Tensão superficial da água: 72 mN/m | 278 |
|------------|--|-----|

PREFÁCIO

Este trabalho foi desenvolvido ao longo de cinco anos, na *Kemet Electronics Portugal SA*, em Évora, em colaboração com o *CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais)*, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa.

No âmbito do Programa Doutoral em Nanotecnologias e Nanociências, sob a orientação da Professora Doutora Elvira Fortunato e a co-orientação da Engenheira Cristina Mota-Caetano e, posteriormente, do Engenheiro Rui Monteiro, optimizámos o processo de impregnação dos condensadores de tântalo, com a camada semicondutora de dióxido de manganês.

Com o objectivo de introduzir no mercado uma nova gama de condensadores mais pequenos, mas com a mesma capacidade, tentámos inicialmente melhorar o factor de cobertura dos ânodos de tântalo, produzidos com pó de elevado CV (capacidade volumétrica). Devido às dimensões reduzidas dos poros, torna-se mais difícil a completa impregnação com dióxido de manganês, o que conduz a uma perda de capacidade final.

Estudámos diferentes tipos de surfactantes para aferir qual nos ajudaria a cumprir o nosso objectivo. Tínhamos a perfeita noção de que todos os processos de produção, desde a prensagem até ao encapsulamento, influenciam a cobertura final, e que, por esta razão, deveriam também ser estudados.

Face à situação económica que o país atravessa e às dificuldades que se fizeram sentir na empresa, a introdução destes novos produtos em Évora foi posta de parte. Mas, o trabalho realizado foi aproveitado nas fábricas que a Kemet possui no México, para a melhoria do processo de produção dos condensadores de tântalo, com pó de mais baixo CV. Reduzimos o número de banhos em nitrato de manganês e ao mesmo tempo melhorámos alguns dos parâmetros eléctricos, como a corrente de fuga e o factor de dissipação, melhorando o produto final e reduzindo os custos.

Todos os condensadores que estudámos foram produzidos na empresa, com o equipamento da produção mas, a caracterização das soluções e a caracterização óptica, estrutural e morfológica dos ânodos, foi toda realizada no CENIMAT/I3N da FCT/UNL. Os parâmetros eléctricos e os testes de vida foram efectuados nos laboratórios da Kemet, em Évora e no México.

Os resultados do trabalho desenvolvido ao longo destes cinco anos estão traduzidos neste documento, que foi redigido sem respeitar o acordo ortográfico, pois ainda sentimos dificuldades na sua correcta aplicação.

Esta tese está dividida em oito capítulos, organizados com uma sequência que tenta respeitar as etapas e a cronologia de todas as nossas actividades.

Iniciamos pela apresentação da nossa motivação. Fazemos ainda, uma breve descrição da empresa Kemet e do CENIMAT, onde os trabalhos de produção e de caracterização foram desenvolvidos.

No segundo capítulo temos uma definição do que é um condensador, como surgiram, suas propriedades físicas e os diferentes tipos actualmente disponíveis no mercado.

Por ter sido o foco do nosso trabalho, descrevemos em mais detalhe as propriedades características de cada camada constituinte de um condensador de tântalo com dióxido de manganês e qual o estado actual da arte, relativamente aos condensadores de Ta/MnO₂, produzidos na indústria.

No quarto capítulo, resumimos o processo de fabrico dos condensadores de tântalo e dióxido de manganês que são produzidos, na íntegra, nas instalações da Kemet.

Seguidamente, fazemos uma breve descrição dos diferentes parâmetros que podem influenciar o factor de cobertura de um condensador de tântalo e dióxido de manganês, abordando mais pormenorizadamente os surfactantes.

No sexto capítulo, está o plano de trabalho que executámos. Descrevemos os testes realizados com os diferentes surfactantes e as técnicas utilizadas na caracterização das propriedades dos surfactantes, das soluções utilizadas e dos ânodos produzidos.

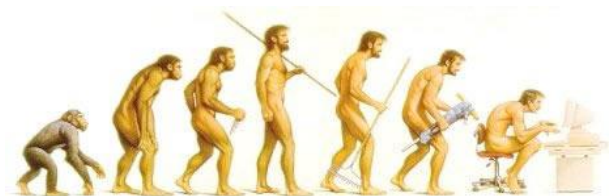
O sétimo capítulo é o maior pois concentra os resultados que obtivemos. Utilizámos o programa "Origin" para o tratar os dados do estudo das soluções e de difracção de raios X e o programa "Minitab" para tratamento dos resultados dos testes eléctricos e de vida.

Finalmente, apresentamos as conclusões deste trabalho e quais as perspectivas futuras, que poderão ser desenvolvidas pela Kemet.

Salientamos que todos os resultados parcelares obtidos foram apresentados e discutidos, com regularidade, em vídeo-conferência entre os diferentes núcleos de produção da Kemet (Portugal, México e Estados Unidos).

Capítulo 1.

Introdução



Evolução Tecnológica

Capítulo 1. **INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, apresentamos a nossa motivação, fazemos uma breve descrição da empresa Kemet, onde todo o trabalho experimental foi desenvolvido, e uma resumida caracterização do Cenimat/I3N, onde foram analisadas as soluções e propriedades morfológicas e estruturais dos condensadores.

1.1. MOTIVAÇÃO

Sabemos que os condensadores são componentes electrónicos passivos, utilizados em variados equipamentos, em particular nos mercados das comunicações e automóvel. As indústrias que os produzem, têm um papel de grande importância na sua investigação e no desenvolvimento.

Nos equipamentos e sistemas electrónicos, os componentes passivos representam cerca de 70% do produto final [1].

Os condensadores de tântalo são largamente utilizados em todos os tipos de equipamentos electrónicos modernos, desde os telemóveis, a computadores portáteis, rádios, televisões, aplicações automóveis e em muitas outras áreas de tecnologia. As suas vantagens, em relação a outros, são: elevada carga específica por unidade de volume, baixa corrente de fuga (LC) e elevada fiabilidade. Estas propriedades são devidas às características intrínsecas de cada uma das camadas dos condensadores de tântalo de corpo sólido.

Têm um custo de produção elevado e são preferencialmente utilizados em aplicações mais críticas (militares, automóveis, aeroespacial e médica), em que normalmente são necessários desempenhos com elevada estabilidade da temperatura (-55°C a +125°C) e elevada fiabilidade [2]. Esta vantagem é consequência da natureza do tipo de óxido que forma o cátodo e do seu mecanismo de “*auto-cura*”, que previne curto-circuitos no dieléctrico e assegura uma redução na taxa de falhas, ao longo do tempo de funcionamento.

Nos últimos anos, o desenvolvimento industrial dos condensadores de tântalo procura atingir mais elevada eficiência volumétrica, dimensões mais reduzidas, capacidade e voltagem mais elevadas e uma ESR (resistência em série equivalente) mais baixa.

Para uma eficiência volumétrica mais elevada, é utilizado pó de tântalo com capacidade específica mais elevada. Quanto menor for a granulometria, maior será a sua área superficial. Nos últimos 12 anos, aumentou de 0,7 m²/g (40k CV/g) para 3,5 m²/g (150k CV/g), o que representa um enorme ganho em eficiência volumétrica.

Na figura 1.1, exemplificamos o desenvolvimento verificado nos telemóveis, ao longo das últimas décadas. Quando surgiram, eram de grandes dimensões e com um peso elevado. Actualmente, são muito mais pequenos e leves. Os primeiros telemóveis chegavam a pesar mais de 1 kg (comprimento aproximado de 25 cm e espessura de 8 cm), enquanto os actuais pesam em média cerca de 100 g (comprimento 10 cm e espessura 2 cm), apenas cerca de 10% do peso inicial.



Figura 1.1 Evolução no desenvolvimento dos telemóveis [3].

Também os computadores são um exemplo da crescente miniaturização dos dispositivos electrónicos. Na figura 1.2 temos exemplos da evolução dos computadores, nos últimos 30 anos.



Figura 1.2 Evolução tecnológica dos computadores portáteis, nos últimos 30 anos [4].

Acompanhando a evolução das novas tecnologias, com equipamentos cada vez mais pequenos e mais leves, também os condensadores a utilizar têm de ser cada vez mais pequenos continuando, no entanto, a apresentar a mesma fiabilidade (ou uma fiabilidade mais elevada). Por esta razão, é fundamental que a indústria invista no desenvolvimento de novos produtos, para satisfazer as necessidades das novas tecnologias.

Toda a empresa tem de investir no desenvolvimento de produtos inovadores, se quiser manter-se competitiva no mercado.

A utilização de pó de tântalo com menor granulometria, necessário para a obtenção de uma eficiência volumétrica mais elevada (mais capacidade por unidade de volume), conduz a estruturas com canais mais estreitos, o que por sua vez origina um aumento da ESR, não desejável no desenvolvimento industrial dos condensadores de tântalo.

Sabendo que pequenas diferenças na estrutura da camada de dióxido de manganês podem resultar em diferenças significativas no funcionamento do condensador, é importante a investigação contínua para melhorar os materiais e o processo de fabrico [2].

Na fábrica de Évora, todo o condensador com uma perda de capacidade superior a 20% é rejeitado. Desta forma, para implementar um novo produto produzido com um novo pó, temos que ter uma boa cobertura e bons valores de ESR, DF (factor de dissipação) e LC (corrente de fuga).

A dificuldade verificada na impregnação, de pó de tântalo de partículas muito pequenas, tornou-se um desafio, sendo necessária a realização de estudos mais aprofundados que melhorem essa impregnação e a fiabilidade, para obtermos um condensador com boa cobertura (sem grande perda de capacidade), valores aceitáveis de

ES, DF e LC e custos competitivos no mercado. Após a resolução deste problema, será possível o desenvolvimento de novas famílias de condensadores produzidos com este tipo de pó.

O trabalho apresentado neste relatório foi desenvolvido na fábrica da Kemet em Évora, em colaboração com o CENIMAT/I3N. Todos os condensadores foram produzidos e analisados electricamente em Évora. A caracterização óptica, estrutural e morfológica foi realizada no CENIMAT, assim como toda a caracterização das soluções. Os testes de vida decorreram nas unidades da Kemet em Évora, Monterrey e Simpsonville.

1.2. KEMET CORPORATION – A FÁBRICA EM ÉVORA

A fábrica em Évora foi fundada em 1998 pela “Siemens Matshushita Components” para a produção de condensadores de tântalo de corpo sólido. Em 1999, a Siemens Matshushita Components foi adquirida pela EPCOS AG, que sofreu uma grande expansão entre 2000 e 2001.

Em 2003, a EPCOS anunciou a transferência da produção dos condensadores de tântalo de Heidenheim (Alemanha) para Évora e a sua expansão com uma nova linha de produção de condensadores de tântalo de cátodo polimérico.

Em Abril de 2006, a KEMET Corporation (empresa americana) anunciou a compra do negócio dos condensadores de tântalo à EPCOS AG, que incluía a fábrica em Évora (figura 1.3), assim como algumas instalações de investigação, desenvolvimento e venda, dos condensadores de Ta/MnO₂, em diversos locais da Europa.



Figura 1.3 Fábrica de condensadores de tântalo em Évora.

A Kemet, como é conhecida actualmente, foi oficialmente formada a 21 de Dezembro de 1990, mas a origem da empresa remonta a 1919 [6].

Os seus laboratórios foram fundados pela “Union Carbide Corporation” em 1919 com o intuito de comprarem a “Cooper Research Company”, que tinha desenvolvido uma liga de elevada temperatura.

O nome “Kemet” é uma ligação entre as palavras “Chemical” e “Metallurgy” (química e metalurgia). O primeiro produto desenvolvido pela Kemet utilizou esta liga de elevada temperatura na produção de redes para tubos de vácuo. Em 1930, criou nova linha para a produção de “getters” de ligas de alumínio e bário, um elemento essencial para tubos de vácuo.

O negócio continuou a crescer. Mas, por volta de 1950, os laboratórios de Bell inventaram o transístor que substituiu os tubos de vácuo utilizados na electrónica e originaram uma estagnação da Kemet. Por sorte, os laboratórios Bell também tinham desenvolvido condensadores de tântalo de corpo sólido, que complementavam a utilização de transístores de baixa voltagem (semicondutores) em circuitos eléctricos. Como a empresa tinha

experiência no campo dos metais e ligas de elevada temperatura, os condensadores de tântalo foram escolhidos como “novo” produto da Kemet, fornecendo um veículo para o crescimento futuro.

Os anos 60 foram de grande expansão, com a abertura de uma nova fábrica em Simpsonville. No final desta década, já liderava os mercados com a venda dos condensadores de tântalo. Para aumentar o negócio, iniciou a produção de condensadores cerâmicos de multicamadas. No início dos anos 80, já a Kemet se tinha expandido pelos Estados Unidos e México.

Em Abril de 1987, o actual grupo de gestão comprou a companhia à “*Union Carbide Corporation*” e formou a **KEMET Electronics Corporation**, tornando-se uma companhia independente.

Actualmente, mantém a sede em Simpsonville, Carolina do Sul, EUA, com fábricas de produção em Simpsonville e Fountain, Carolina do Sul, EUA; Matamoros, Monterrey e Ciudad Victoria, México; Suzhou, China; e Évora, Portugal.

Os condensadores que produzem, alguns mais pequenos que um grão de sal, são componentes fundamentais que armazenam, filtram e regulam a energia eléctrica e o fluxo de corrente. São utilizados praticamente em todas as aplicações electrónicas (computadores, telecomunicações, sector automóvel, militar e aeroespacial, medicina e instrumentação).

As suas linhas de produção incluem uma vasta gama SMC (Surface Mount Capacitors) com um grande desenvolvimento na tecnologia de condensadores de tântalo, cerâmicos, de alumínio (orgânicos e electrolíticos), de filmes e de papel.

A Kemet produz mais de mil milhões de peças por ano [5].

1.3. CENIMAT/I3N – CENTRO DE INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS

O CENIMAT/I3N é um centro de investigação nacional, financiado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

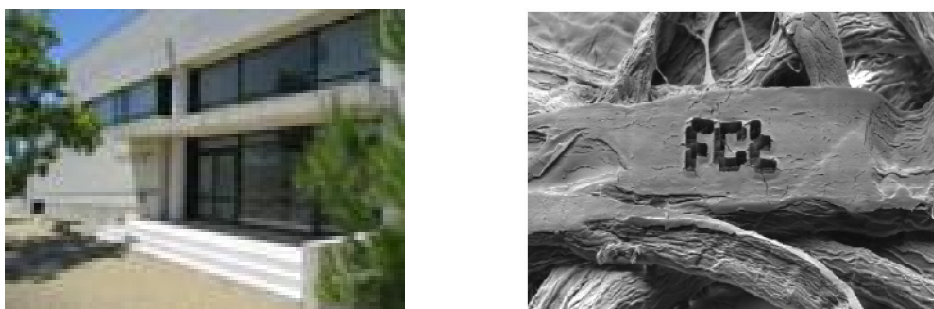


Figura 1.4 Fotografia do CENIMAT/I3N (à esquerda) [6]; Exemplo de nanofabricação: gravação em fibras de celulose (à direita) [7].

Desde 1996, este centro é avaliado por um painel internacional de peritos, na área da Engenharia e Ciência dos Materiais, sendo classificado de “**Excelente**”. Esta classificação reflete o mérito científico e técnico das atividades de investigação e desenvolvimento realizadas pelos investigadores do CENIMAT, traduzida pela quantidade e qualidade de publicações científicas e de projetos científicos e tecnológicos.

O mesmo painel de avaliação também reconheceu que o CENIMAT poderia ser considerado a nível nacional como “um modelo de excelência no campo da Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Desde 2006, o CENIMAT está integrado no Laboratório Associado de “Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação”. Está também associado ao Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

O I3N foi criado em Novembro de 2006 e é uma parceria entre três unidades de investigação, líderes em ciência fundamental e aplicada: IPC (Instituto de Polímeros e Compósitos) na Universidade do Minho, FSCOSD (Física dos Semicondutores, Optoelectrónica e Sistemas Desordenados) na Universidade de Aveiro, e CENIMAT (Centro de Investigação em Materiais) na Universidade Nova de Lisboa.



Figura 1.5 Esquema representativo do I3N (Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação) [8].

Mais de uma centena de investigadores estão actualmente envolvidos em projectos de investigação multidisciplinar, que abrangem os seguintes domínios [8]:

- . modelação do comportamento dos materiais;
- . nanofabricação, micro e nanotecnologias;
- . sistemas poliméricos com nano e micro-estruturas;
- . caracterização física de nanoestruturas.

O CENIMAT/I3N procura o desenvolvimento de novas abordagens na área dos materiais, envolvendo ferramentas de nanofabricação e micro/nanotecnologias, que são bem suportadas por actividades de modelação, com grande ênfase em [6]:

- . nano e micro tecnologias aplicadas a materiais funcionais para a electrónica;
- . materiais nanoestruturados para bio-sensores e novos dispositivos;
- . nanofabricação e electrónica flexível e transparente;
- . modelação de bio-fluidos nano e mesoscópicos e sistemas complexos;
- . reologia à nanoescala;
- . novos polímeros, cerâmicos e dieléctricos, nanoestruturados para aplicações em biologia e na electrónica;
- . superfícies e interfaces.

Um dos objectivos prioritários do I3N é a criação, continuação e fortalecimento da comunidade portuguesa nas nanotecnologias, nanomateriais e nanociências, capazes de oferecer inovação na e desenvolvimento, atingindo a classificação de “Excelência”, na ciência e tecnologia, em consonância com os objectivos de UE.

O I3N tem também como missão melhorar as relações entre a Indústria e as Universidades / Centros de Investigação, para dar resposta aos desafios inovadores que melhorem o futuro.

1.4. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.eeca.eu/data/File/WhiteBook.pdf> (acedido em Janeiro de 2010).
- [2] D. Dias, "***Electrolytic Tantalum Capacitors with Low Equivalent Series Resistance***", Tese de Doutoramento, IST-UTL, 2008, p. 1, 3.
- [3] http://asociadadetecnologica.blogspot.com/2009_11_01_archive.html (acedido em Maio de 2010).
- [4] <http://victorsantiagovieira.wordpress.com/2009/09/16/> (acedido em Novembro de 2010).
- [5] <http://www.kemet.com/kemet/web/homepage/kechome.nsf/weben/about%20us> (acedido em Novembro de 2010).
- [6] <http://www.cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=317> (acedido em Junho de 2011).
- [7] <http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=47503&op=all> (acedido em Junho de 2011).
- [8] <http://www.i3n.org/Page.aspx?pt=14> (acedido em Junho de 2011).

Capítulo 2.

Os condensadores

- A matéria nada mais é do que energia capturada -

Dan Brown - Escritor Norte Americano (1964 -)

Capítulo 2. **OS CONDENSADORES**

Neste capítulo, fazemos uma breve definição do que é um condensador, como apareceram e os seus princípios físicos. Apresentamos os diferentes tipos que existem atualmente no mercado e respetivas aplicações.

2.1. CONDENSADORES E SUA EVOLUÇÃO

Um condensador pode ser definido como um componente eletrónico passivo, utilizado para armazenar energia elétrica.

A sua origem remonta a mais de 250 anos. Existe alguma incerteza sobre quem, realmente, o inventou. Alguns registos indicam que foi Ewald Georg von Kleist, quem descobriu a capacidade de armazenar energia elétrica e inventou um condensador, em Novembro de 1745 [1]. Alguns meses mais tarde, Pieter van Musschenbroek, fez a mesma descoberta e desenvolveu, em simultâneo com Ewald Kleist, mas independentemente, um dispositivo similar.

Não se sabe muito bem a quem atribuir a descoberta da experiência. Ambos atingiram os mesmos resultados, quase em simultâneo. Musschenbroek trabalhava na Universidade de Leyden e Kleist tinha sido lá aluno. Por esta razão, a experiência foi designada por “**garrafa de Leyden**” e é frequentemente identificada como tendo sido o primeiro condensador [2].

Kleist, concebeu a ideia de que podia conduzir a carga desde uma máquina elétrica para o interior de uma garrafa e armazená-la. Enchia assim uma garrafa com eletricidade, que não podia escapar através do vidro, porque não era condutor [3].

A garrafa de Leyden era um dispositivo muito simples, que sofreu várias alterações. Inicialmente, consistia num frasco de vidro, metade cheio de água, forrado externamente com folha de alumínio [2, 4]. Um fio de metal, que atravessava a rolha do frasco, fazia o contacto com o interior e um anel metálico, o contacto com a folha exterior, formando assim os dois terminais do condensador. O vidro agia como um dielétrico. O fio era depois ligado a uma fonte externa que fornecia carga, como por exemplo, um gerador estático manual.

Esta foi a primeira forma prática conhecida, encontrada para acumular quantidades significativas de carga elétrica [4]. Na figura 2.1, podemos ver uma imagem da garrafa de Leyden.

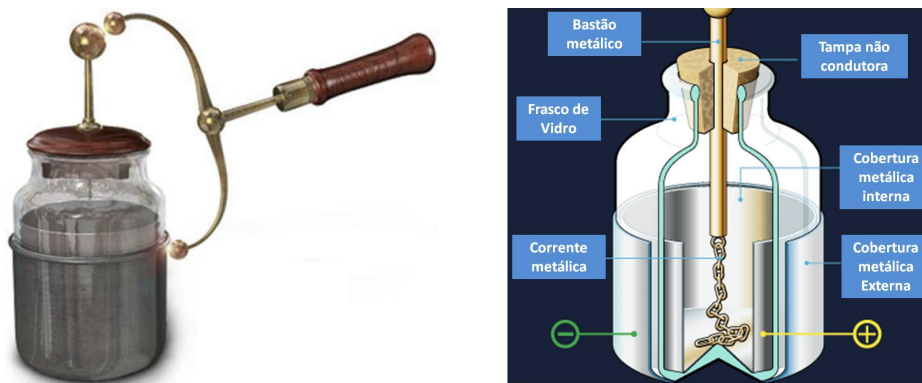


Figura 2.1 Ilustração da garrafa de Leyden [2, 5].

Kleist fez uma experiência muito simples, com uma máquina electrostática (como a esquematizada na figura 2.2). Consistia numa roda com manivela, ligada por uma correia a um globo que podia rodar em torno de um eixo. Um varão de ferro foi suspenso do teto na horizontal, por fios de seda isolante. Uma garrafa de vidro, parcialmente cheia com água, foi mantida direita e ligada ao varão por meio de uma peça de latão imersa na água. Um 1º experimentador fazia rodar o globo, através do acionamento da manivela. Um 2º experimentador, com as mãos assentes no globo a rodar, produzia eletricidade por fricção. Um 3º experimentador segurava a garrafa. Se este aproximasse a outra mão do varão, saltavam faíscas do varão para a sua mão [6].

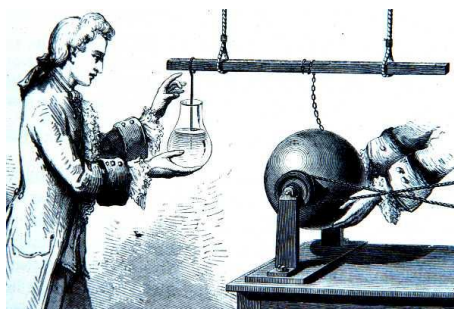


Figura 2.2 Experiência com a garrafa de Leyden de Ewald Georg von Kleist [7].

A medida de capacidade era nesta altura dada por **jar** e muito utilizada pela “Royal Navy”. A unidade define a capacidade da garrafa de Lyden ($1 \mu\text{F} = 900 \text{ jars}$).

Dois anos após esta descoberta, William Watson (1715-1787) mostrou que era possível aumentar a sua capacidade se fosse revestida no interior e no exterior por uma folha metálica (figura 2.1 (b)).

Benjamin Franklin, que na altura estudava as descargas elétricas das trovoadas, fez algumas experiências com a garrafa de Leyden. Descobriu que a carga elétrica era armazenada no vidro e não na água, como inicialmente se pensava [1]. Colocou duas folhas condutoras no frasco (uma por dentro, outra por fora), eletrificou-as e de seguida removeu-as e descobriu que o frasco de vidro “guardava” a carga.

Mais tarde, o inglês John Bevis (1695-1771) fez algumas modificações no sistema de Leyden. Substituiu a água por chumbo e depois por lâminas de ouro, boas condutoras de eletricidade e que não se alteravam ao ar. Nos vários estudos, concluiu que a função do experimentador que segurava a garrafa era servir de ligação à terra e o vidro era o fator importante da garrafa (e não a sua forma) pois isolava os dois condutores (interior e exterior). Envolveu a garrafa com uma folha de estanho que funcionava como ligação à terra.

Posteriormente, criou um novo dispositivo, colocando uma folha de estanho em cada lado de um quadrado de vidro e ligou uma das folhas de metal à terra e a outra a uma máquina electrostática. Este foi o primeiro condensador com a forma mais parecida com os atuais (figura 2.3) [6].

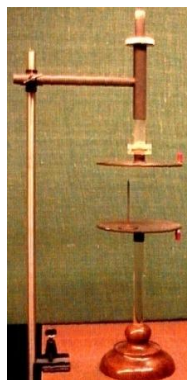


Figura 2.3 Primeiro condensador plano, desenvolvido por John Bevis [6].

Em 1750, o alemão Franz Ulrich Theodor Aepinus construiu o primeiro condensador com um dielétrico de ar, como o mostrado na figura 2.4. Colocou duas placas metálicas, separadas por uma pequena distância, por onde circulava o ar. Ligou uma das placas à terra e a outra a uma máquina electrostática [6]. Verificou que, ao tocar simultaneamente nas duas placas, originava um choque, o que confirmava a teoria que apresentou - o ar podia substituir o vidro [9].



Figura 2.4 Primeiro condensador com dielétrico de ar, construído por Franz Ulrich Theodor Aepinus [9].

Em 1775, a garrafa de Leyden tornou-se obsoleta, quando Alessandro Volta inventou um dispositivo designado por "**Electrophorous**". Consistia numa placa de metal, revestida por ebonite, e uma segunda placa com uma pega isolante [1]. Quando a placa com ebonite era friccionada, acumulava carga negativa. A segunda placa era colocada por cima da ebonite. Uma carga positiva era atraída para a superfície inferior e uma negativa era repelida para a superfície superior. Este dispositivo tornou-se a base dos condensadores existentes atualmente (figura 2.5).

Podemos afirmar que Leyden revolucionou o estudo da electrostática. Grandes desenvolvimentos deram origem a vários tipos de condensadores para responder às necessidades do mercado.

Materiais dielétricos mais eficientes melhoram o desempenho dos condensadores. Por volta de 1850, a mica foi utilizada como material isolante. Resistia melhor ao choque e, devido à sua grande eficiência, permitiu a redução no tamanho dos condensadores [1].



Figura 2.5 Dispositivo Electrophorous, desenvolvido por Alessandro Volta, que serviu de base aos condensadores atuais [1]

Dielétricos de papel e cerâmicos surgiram entre 1876 e 1900, respectivamente. Atualmente utilizam-se diferentes materiais, dependendo da aplicação pretendida.

Considerando a sua estrutura, podemos classificar os condensadores de electrostáticos ou eletrolíticos. Os primeiros podem ser fixos (com um dielétrico de papel, filme plástico, vidro ou mica) ou variáveis (com um dielétrico de ar, filme plástico ou cerâmicos). Mais à frente, fazemos uma breve descrição destes tipos de condensadores.

2.2. PRINCÍPIOS FÍSICOS

A capacidade é uma propriedade de um condutor elétrico que determina a habilidade para armazenar carga elétrica [5]. Por definição, um condensador é um componente eletrónico passivo, utilizado para armazenar energia elétrica. O mais básico, é constituído por duas superfícies condutoras e paralelas, cada uma com área A , separadas por um meio isolante designado por dielétrico, com espessura d (figura 2.6).

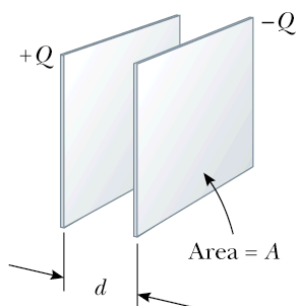


Figura 2.6 Condensador de placas planas e paralelas, separadas por uma distância, d [10].

Uma carga Q é armazenada na superfície das placas (cada uma com sinal oposto). Cada placa armazena cargas iguais (mas opostas), sendo a carga total no dispositivo sempre zero. A capacidade vai depender da geometria e do tipo de material (o dielétrico) que separa os condutores [10].

Vamos considerar que temos um condensador de placas paralelas, constituído por duas placas condutoras, com uma área A e cargas de igual intensidade, mas de sinal contrário ($-Q$ e $+Q$), separadas de uma distância d por um dielétrico com permissividade, ϵ , como por exemplo o ar (figura 2.7).

Quando aplicamos uma diferença de potencial entre as duas placas, acumula-se uma quantidade de carga na sua superfície, gerando um campo elétrico. A presença deste campo elétrico, polariza o dielétrico e produz um campo elétrico interno que é oposto ao campo elétrico aplicado [11].

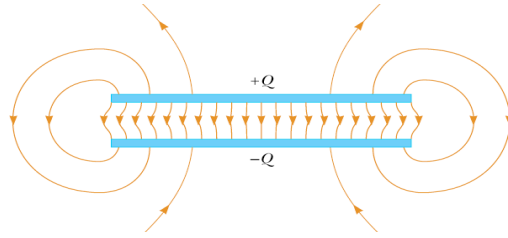


Figura 2.7 Exemplificação do campo elétrico entre as placas paralelas de um condensador [10].

A Lei de Gauss estabelece a relação entre o fluxo elétrico que passa através de uma superfície fechada e a quantidade de carga que existe dentro do volume limitado por esta superfície e pode ser definida como:

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{\Gamma} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad \text{Equação 2.1}$$

ou na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \text{Equação 2.2}$$

em que \mathbf{E} é o campo elétrico, $\mathbf{\Gamma}$ é a superfície das placas do condensador, Q é a carga da superfície, σ é a densidade de carga por unidade de volume, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ F/m) [12].

Considerando que o campo elétrico entre as placas é uniforme (ver figura 2.7), e atendendo à *Lei de Gauss*, podemos defini-lo da seguinte forma:

$$\mathbf{E} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad \text{Equação 2.3}$$

Sabemos ainda que a diferença de potencial entre as placas pode ser dada por [10]:

$$\Delta V = \mathbf{E}d = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad \text{Equação 2.4}$$

A capacidade é atualmente medida em **farads (F)**. Se uma carga de 1 coulomb é armazenada nas placas e a diferença de potencial entre elas é de 1 volt, a sua capacidade é então definida como sendo de 1 farad [4]. Esta capacidade é proporcional à quantidade de carga que pode ser armazenada, por cada volt, e pode ser determinada por:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad \text{Equação 2.5}$$

onde C é a capacidade, em farads, Q é a quantidade de carga elétrica armazenada, em coulombs, e ΔV é a diferença de potencial em volts.

Tendo em consideração que o dielétrico é o ar e conjugando as equações 2.4 e 2.5, podemos afirmar que a capacidade é dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 2.6}$$

Se pretendermos aumentar a carga armazenada, podemos introduzir um material dielétrico entre as placas condutoras. Neste caso, a equação 2.6, passa a escrever-se da seguinte forma:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 2.7}$$

sendo ϵ_r a constante dielétrica relativa do material (ou permissividade relativa do material em relação à do vácuo).

Esta expressão permite concluir que a capacidade depende diretamente da área das placas e da constante dielétrica do meio entre elas e é inversamente proporcional à sua distância (ou seja, quanto maior for a espessura do dielétrico menor será a capacidade do condensador).

A carga que pode ser armazenada é limitada pelo potencial de disrupção (**Breakdown voltage**) – definido como sendo a diferença de potencial à qual uma descarga elétrica destrutiva percorre a distância entre as placas do condensador [13].

A corrente flui, quando há uma alteração na tensão que atravessa os pratos. Quanto maior for a diferença de potencial aplicada, maior será o fluxo de corrente que pode ser armazenado e/ou libertado durante a carga e a descarga. Para carregar um condensador pode ser utilizada corrente AC ou DC e mantém-se carregado se não houver um caminho de fuga para os eletrões escaparem, desde a placa negativa até à placa positiva.

Com uma fonte DC, o equilíbrio elétrico é atingido rapidamente, não fluindo mais corrente pelo circuito. Quando é sujeito a uma fonte AC, é alternadamente carregado e descarregado.

Os condensadores têm um comportamento diferente das resistências. Respondem a variações na voltagem, retirando ou fornecendo corrente à medida que carregam ou descarregam. O fluxo de eletrões, é diretamente proporcional à variação da tensão que o atravessa e é dado pela equação:

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad \text{Equação 2.8}$$

em que dv/dt , é a taxa de variação da voltagem instantânea, e i é a corrente instantânea. Esta corrente é nula, para um máximo da tensão instantânea, e é máxima, quando a tensão instantânea é nula. Num condensador ideal, a curva AC e a tensão têm um desfasamento de 90° (figura 2.8).

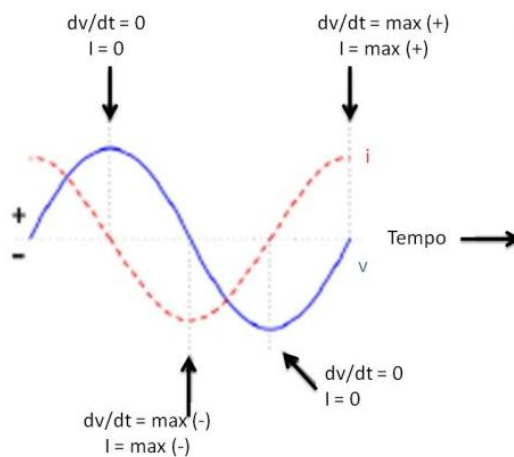


Figura 2.8 Mudança de fase da corrente e da tensão, de um condensador [11].

Esta oposição à corrente AC origina uma mudança de fase entre a corrente e a tensão, chamada de reactância, X . Como os condensadores libertam/absorvem corrente proporcionalmente à variação da tensão, mais corrente será liberta/absorvida para variações rápidas e *vice-versa*.

Assim, para qualquer condensador, a reactância capacitiva X_C é inversamente proporcional à frequência, f , da corrente AC [11]:

$$X_C = \frac{1}{2\pi fC} \quad \text{Equação 2.9}$$

Nos indutores, com variações rápidas da corrente, há grandes quedas na tensão, que são diretamente proporcionais à taxa de variação da corrente. Os condensadores reagem a variações rápidas na tensão, permitindo correntes mais elevadas. Assim:

$$v_i = L \frac{di}{dt} \quad \text{Equação 2.10}$$

em que di/dt é a taxa de variação da corrente instantânea, v_i é a tensão instantânea e L é a indutância.

A reactância indutiva pode ser determinada por:

$$X_L = 2\pi fL \quad \text{Equação 2.11}$$

Por estas expressões, verificamos imediatamente que a reactância capacitiva é inversamente proporcional à frequência e à capacidade e a reactância indutiva é diretamente proporcional à frequência e à indutância (L).

Os ângulos de fase de oposição à corrente são críticos na análise de um circuito, especialmente para circuitos AC complexos, onde a reactância e a resistência interagem. Ou seja, a frequência tem efeito oposto em relação à reactância capacitiva e à reactância indutiva. A capacitiva diminui com o aumento da frequência AC, enquanto a indutiva aumenta (como o esquematizado na figura 2.9). Matematicamente, o ângulo de fase da resistência de um indutor, em relação à corrente, é $+90^\circ$, enquanto o ângulo de fase da resistência de um condensador, em relação à corrente, é de -90° .

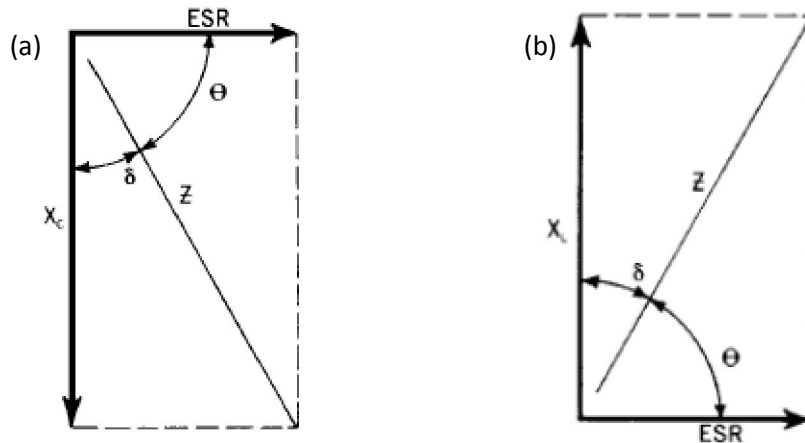


Figura 2.9 (a) Impedância total do condensador, abaixo da ressonância; (b) Impedância total do condensador acima da ressonância [14].

A “resistências” à corrente, de um indutor e de um condensador, podem ser consideradas quantidades imaginárias, positivas e negativas, respectivamente. A impedância, Z , é a resistência total que um circuito oferece ao fluxo da corrente AC, para uma dada frequência, sendo representada por uma quantidade complexa, como mostra a equação 2.12 [11]:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} + j\omega L + ESR \quad \text{Equação 2.12}$$

Quando a tensão que atravessa um condensador aumenta, este retira corrente ao circuito, opondo-se à variação ocorrida, funcionando como armazenador de energia. Nestas condições, está a ser “carregado”, pois há uma grande quantidade de energia a ser armazenada no seu campo eléctrico. Inversamente, quando a tensão que o atravessa diminui, vai fornecer corrente para o resto do circuito, sendo uma fonte de tensão. Nestas condições, diz-se que o condensador está a descarregar. A energia armazenada diminui à medida que é libertada para o circuito [11].

A capacidade é um dos parâmetros mais importantes de um condensador. Mas, existem outros parâmetros que a caracterizam e dão uma ideia de como funciona. É um componente complexo, constituído por diversos elementos em série e em paralelo, que podem ser representados por um circuito elétrico, como o da figura 2.10.

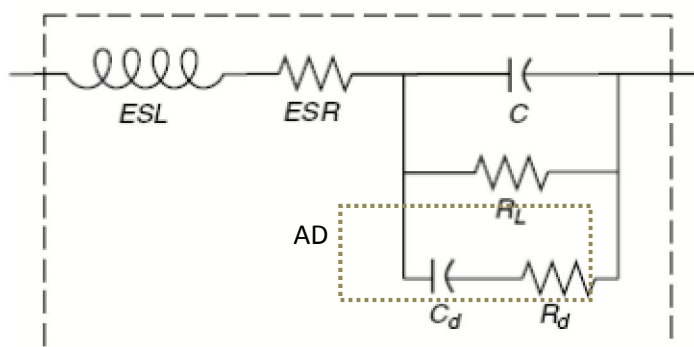


Figura 2.10 Circuito equivalente real de um condensador [14]. Os símbolos representam:
ESL – Indutância em série equivalente (Equivalent Series Inductance) – representa a indutância parasita, associada aos contactos do condensador [14, 15].
ESR – Resistência em série equivalente (Equivalent Series Resistance) – representa a resistência ôhmica em série com a capacidade, para a qual contribuem os elétrodo do condensador e os seus contactos [14].
 R_L – Resistência de fuga – está associada à corrente (corrente de fuga) que atravessa o dielétrico, quando é aplicada uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo.
 R_d – Resistência do dielétrico – está relacionada com a perda dielétrica originada pela absorção do dielétrico e pela polarização molecular [14, 16]. O seu valor varia com a frequência.
 C_d – Capacidade dielétrica inerente de um condensador de tântalo sólido.
AD – Absorção Dielétrica – representa a quantidade de energia que fica acumulada no condensador, ao nível do dielétrico, depois de este ser descarregado. Pode ser representada por um circuito RC em série (R_d e C_d) em paralelo com a capacidade C .

Para além destes parâmetros, há alguns característicos do condensador, que nos dão indicação da sua fiabilidade, tais como:

Corrente de fuga: é a corrente que, após um período de 5 minutos de carga do condensador, flui através dele, quando é aplicada tensão.

Factor de dissipação, DF: é uma medida de baixa frequência muito útil, que permite medir a componente resistiva do condensador. Mede a razão entre a resistência em série equivalente (ESR) e a reactância capacitiva (X_C) e é normalmente expressa em percentagem. É diretamente proporcional à capacidade e à frequência. Pode ser determinado recorrendo à seguinte expressão [14]:

$$DF = \frac{R}{X_C} = 2\pi fCR \quad \text{Equação 2.13}$$

em que R é a resistência em série equivalente (ESR), desprezando o R_L , X_C é a reactância capacitiva, f é a frequência e C a capacidade em série.

O DF é muitas vezes referido como **tg δ** .

Resistência em Série Equivalente, ESR: é uma resistência inevitável, devido aos diferentes materiais que o constituem. Engloba todas as perdas ôhmicas ocorridas nos terminais elétricos, na resistividade elétrica do cátodo e nas perdas dielétricas [15]. Destes três fatores, aquele que contribui mais para o aumento do ESR é a resistividade elétrica do cátodo. O ESR diminui com o aumento da frequência.

Impedância, Z : representa a oposição ao fluxo de corrente alterna, num circuito elétrico [17]. É a soma vetorial da reactância capacitiva (X_C) e do ESR, abaixo do ponto de ressonância. Acima deste ponto, a impedância total é a soma vetorial da reactância indutiva (X_L) e do ESR [14] e pode ser definida pela expressão:

$$Z = \sqrt{ESR^2 + (X_L - X_C)^2} \quad \text{Equação 2.14}$$

O comportamento da impedância, em função da frequência, pode ser representado como mostrado na figura 2.11.

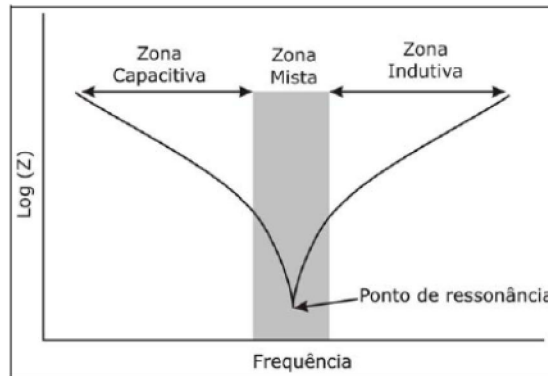


Figura 2.11 Gráfico da impedância em função da frequência aplicada a um condensador [14].

Observando o gráfico, verificamos que existe um ponto onde a impedância tem o valor teórico de zero, que corresponde ao ponto de ressonância. A partir deste valor, o condensador deixa de se comportar como um condensador e passa a comportar-se como uma bobine [17, 18].

Em termos práticos, há uma zona mista onde se podem encontrar os dois parâmetros (X_C e X_L) combinados com a ESR, o que “impede” a impedância de registar o valor ideal de zero, no ponto de ressonância [17].

2.3. TIPOS DE CONDENSADORES

Como sabemos, o caminho percorrido, desde a garrafa de Lyden até hoje, levou à produção de novos e diferentes tipos de condensadores, com propriedades e tamanhos bem distintos, visando satisfazer as necessidades das novas aplicações eletrónicas, desenvolvidas ao longo dos anos.

Hoje, são produzidos com diferentes formas (esféricos, cilíndricos ou planos), em variados tamanhos, com diversos materiais e têm classificações, de acordo com a sua capacidade e tamanho. O intervalo de valores de capacidade pode ir de poucos picofarads (pF) até mais de 1 farad (para os supercondensadores, até alguns milhares de farads).

A classificação depende do tipo de dielétrico. Os materiais isolantes, utilizados como dielétricos, diferem na sua habilidade de responder ao campo elétrico aplicado, ou seja, na sua constante dielétrica. Na tabela 2.1, registámos o valor da constante dielétrica de alguns materiais.

Há condensadores variáveis e fixos. Os fixos podem ser divididos em três categorias: **electroestáticos** (com capacidade média, na ordem de pF), **eletrolíticos** (com elevada capacidade, na ordem de μF e podem ser de alumínio ou de tântalo) e **eletroquímicos** (supercondensadores, que podem ir até milhares de farads) [11].

Os *electroestáticos*, são dispositivos não polares, cujo dielétrico é um material isolante colocado entre elétrodos metálicos. Como exemplos temos: ar, papel, mica e cerâmicos.

Tabela 2.1 Constante dielétrica de alguns materiais mais comuns [11, 19].

| Material | Constante dielétrica | Material | Constante dielétrica |
|---------------|----------------------|---|----------------------|
| Vácuo | 1,0000 | Borracha | 2,5 – 3,5 |
| Ar | 1,0006 | Madeira | 2,5 – 8 |
| Polipropileno | 1,5 | Al_2O_3 | 8,4 – 11,5 |
| Teflon | 2 | Ta_2O_5 | 27 |
| Papel | 2,0 – 6,0 | Nb_2O_5 | 40 |
| Polietileno | 2,26 | TiO_2 | 80 |
| Poliestireno | 2,6 | Água | 80 |
| Poliéster | 2,8 – 4,5 | CaTiO_3 | 160 |
| Polycarbonato | 3,1 | SrTiO_3 | 320 |
| Óleo | 4,6 | BaTiO_3 | 1000 – 2000 |
| Vidro | 5 – 10 | $\text{Ba}(\text{TiZr})\text{O}_3$ | ≈ 10000 |
| Mica | 5,4 – 8,7 | $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ | ≈ 18000 |

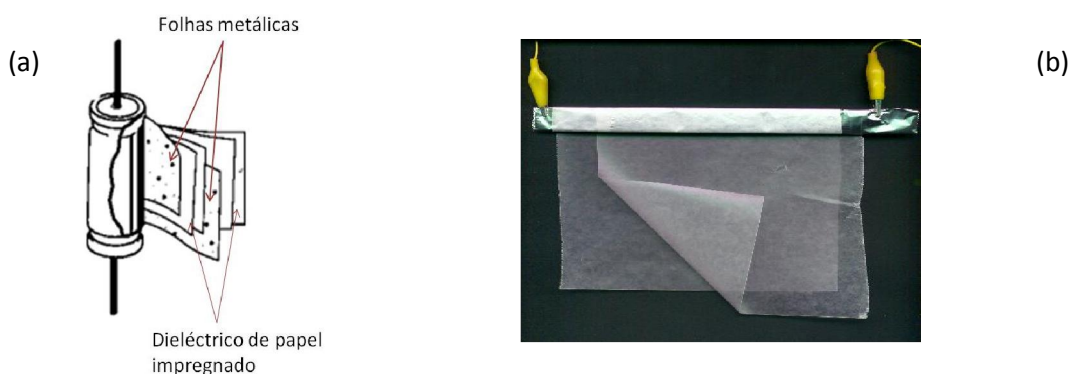
Quando um dos elétrodos é um eletrólito ou um composto químico, são chamados de *condensadores eletrolíticos*, estando divididos em duas classes: *eletrolíticos líquidos* (quando o eletrólito é líquido ou um gel) e *eletrolíticos secos* (quando o eletrólito é sólido).

Os *eletroquímicos* utilizam dielétricos ultra finos, de material com uma constante dielétrica e uma área superficial bastante elevadas. Os materiais mais utilizados são o carbono ativado, óxidos metálicos e polímeros condutores.

2.3.1. Condensadores de papel

Os primeiros condensadores de papel foram comercializados em 1915 e muito utilizados nos rádios. São fáceis de construir, formados por longas tiras metálicas, condutoras, muito finas, separadas por papel parafinado. O material dielétrico é normalmente impregnado com óleo de clofeno, que tem uma elevada constante dielétrica (cerca de 4,2) [20]. São produzidos, enrolando uma ou mais folhas de papel entre folhas metálicas.

Na figura 2.12 temos um esquema da montagem de um condensador de papel (a) e a montagem de um condensador de papel “caseiro”(b).

**Figura 2.12** Esquema da montagem de um condensador de papel [21, 22].

Este tipo de condensadores, usualmente, apresenta um intervalo de valores que vai desde 300 pF até 4 μF , com uma tensão de trabalho até 600 volts [23]. São selados com cera ou resinas termoplásticas, para prevenir a corrosão e fuga de óleo.

2.3.2. Condensadores de mica

Os condensadores de mica são formados por placas metálicas separadas por folhas de mica (silicato de alumínio), o dielétrico [23], como mostrado na figura 2.13. As placas de metal e de mica são empilhadas e intercaladas umas nas outras. Os elétrodos são, em geral, folhas de alumínio coladas sobre o dielétrico.

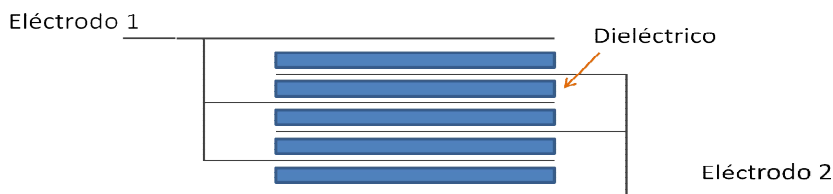


Figura 2.13 Esquema de montagem de um condensador de mica.

Toda a montagem é encapsulada num molde plástico, para prevenir a corrosão e eventuais danos físicos.

A mica é um excelente dielétrico, muito estável, com baixo coeficiente de temperatura e alta resistividade, resistindo a uma tensão mais elevada que o papel, com a mesma espessura. Os valores de capacidade vão desde 5 pF até 0,02 μ F e suportam tensões na gama de 100 V.

São condensadores muito utilizados em circuitos geradores de RF (rádio frequência).

2.3.3. Condensadores de cerâmica

Estes componentes possuem um dielétrico em cerâmica [23] e distinguem-se duas classes: **tipo I** e **tipo II**. Os de tipo I têm constantes dielétricas relativamente baixas (de algumas unidades a centenas), mas elevada resistência e boa estabilidade térmica. Os de tipo II possuem constantes dielétricas elevadas (de algumas centenas a milhares de unidades) e piores propriedades térmicas [24]. Possuem, normalmente, várias camadas alternadas de material cerâmico e de material metálico, como é mostrado na figura 2.14.

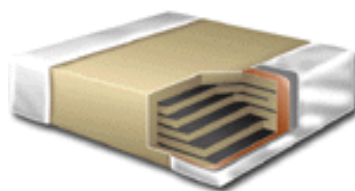


Figura 2.14 Esquema representativo de um condensador cerâmico [25].

Os condensadores cerâmicos são não polares, com elevada eficiência volumétrica e elevada capacidade, num volume muito reduzido (são os que apresentam menor volume atualmente no mercado), com elevada constante dielétrica.

Apresentam um intervalo de valores desde 1 pF até 0,01 μ F. Podem ser utilizados em aplicações com altas tensões – até 30 kV. São muito aplicados em rádios, auto-rádios, televisores e antenas, entre outras aplicações.

2.3.4. Condensadores poliméricos

Estão disponíveis no mercado diversos condensadores cujo dielétrico é formado por um material polimérico, como o policarbonato, o politereftalato de etileno (PET), o poliestireno, o polipropileno, ou o teflon

(politetrafluoroetileno) [26]. Tal como os de papel e os de mica, não são polarizados, ao contrário dos eletrolíticos.

Os condensadores poliméricos são pequenos, de baixo custo e elevada fiabilidade, muito utilizados numa vasta gama de aplicações. Têm valores de capacidade de 500 pF até 10 μ F [27]. O processo de fabrico é muito semelhante ao do de papel e consiste em duas fitas finas de polímero metalizado numa das faces, como o mostrado na figura 2.15.

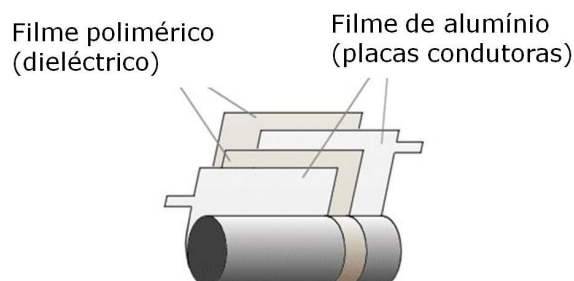


Figura 2.15 Esquema de montagem de um condensador de polímero [27].

Os de poliestireno foram os primeiros a utilizar o polímero como dielétrico. Apresentam uma constante dielétrica mais baixa que os restantes polímeros e não sofrem influência das altas frequências. Os de polipropileno têm maior resistência ao calor, aos solventes orgânicos e à radiação, atingindo capacidades mais elevadas, para tensões máximas que podem atingir 1000 V [28].

Os condensadores de poliéster foram criados para substituir os de papel, com maior resistência mecânica e que suportam um amplo intervalo de temperatura (de -50 °C a 150 °C).

A construção dos condensadores de policarbonato é muito similar à do de poliéster. São mais estáveis e com menor corrente de fuga, sendo, no entanto mais dispendiosos. São normalmente utilizados em média ou baixa frequência e também como condensadores de filtro.

2.3.5. Condensadores eletrolíticos

Como o próprio nome indica, estes condensadores possuem um eletrólito que pode ser sólido ou líquido. Os líquidos já não são muito utilizados devido aos riscos de derrame. Baseia o seu funcionamento na criação de um dielétrico, de espessura micrométrica, na superfície de contacto entre dois materiais [24].

Existem dois tipos principais de condensadores eletrolíticos: de alumínio e de tântalo, em ambos os casos com variantes sólidas e líquidas. São muito utilizados em aplicações que requerem capacidades elevadas [23], num volume muito reduzido. Têm normalmente os terminais polarizados.

- Condensadores eletrolíticos de alumínio sólido

Um condensador electrolítico seco consiste essencialmente em duas placas metálicas separadas por um eletrólito. A sua construção é semelhante à dos condensadores de papel (figura 2.16).



Figura 2.16 Esquema de montagem de um condensador eletrolítico sólido [adaptado de 23].

O terminal positivo é uma folha de alumínio, revestida por um filme fino de um óxido, formado por processos eletroquímicos, que funciona como dielétrico do condensador. Em contacto com este óxido, é colocada uma folha de papel (ou de gaze) impregnada com um eletrólito líquido ou em pasta, que atua como o terminal negativo do condensador. É colocada uma segunda folha de alumínio, contra o eletrólito, para obter um bom contacto elétrico. Quando as camadas estão formadas, são enroladas na forma de cilindro (figura 2.16) [23].

Apresentam uma capacidade que pode variar de 4 μF a milhares de μF , com uma tensão de trabalho até 500 V.

- Condensadores eletrolíticos de alumínio líquido

Este tipo de condensadores tem um elétrodo de metal imerso numa solução eletrolítica. O elétrodo e a solução formam as duas placas do condensador, enquanto uma película de óxido (que se forma no elétrodo) é o dielétrico [28].

São construídos a partir de um conjunto de folhas de alumínio, enroladas e intercaladas com um papel fino, absorvente e banhado num eletrólito. O conjunto eletrólito - alumínio é inicialmente um bom condutor, propriedade que sofre alteração após a aplicação de uma tensão entre o terminal de alumínio e o eletrólito.

A aplicação de uma tensão constante entre as duas placas conduz à formação de uma finíssima camada de óxido de alumínio, na superfície de contacto entre o alumínio e o eletrólito (de aproximadamente 0,1 μm de espessura), processo durante o qual a função do eletrólito consiste basicamente em fornecer oxigénio para a reação química em curso. É a camada de óxido de alumínio, criada na superfície de contacto entre o alumínio e o eletrólito, que constitui o dielétrico do condensador [24].

- Condensadores eletrolíticos de tântalo

Os condensadores de tântalo são também eletroquímicos. Apresentam geralmente maior capacidade, por unidade de volume, que os restantes tipos de condensadores.

Quando expostos a um meio oxidante, a maioria dos metais forma óxidos cristalinos à sua superfície. Apenas alguns metais formam um óxido denso, estável e isolante. Entre eles estão o titânio, o tungsténio, o zircónio, o nióbio, o tântalo, o háfnio e o alumínio. Só alguns possibilitam um controlo da espessura do óxido formado por processos eletroquímicos [11].

Nestes condensadores, o funcionamento depende do crescimento de um dielétrico de óxido fino, entre um material condutor e um eletrólito. Utilizamos pó de tântalo, comprimido e aquecido, para formar um bloco de material de elevada porosidade. Posteriormente é imerso numa solução ácida, que conduz à formação de uma fina película de óxido de tântalo, envolvente da superfície de contacto [24, 29].

Na tabela 2.2, podemos ver algumas propriedades do alumínio, do tântalo e dos seus óxidos:

Tabela 2.2 Propriedades do alumínio, do tântalo e dos seus óxidos.

| Metal | Densidade (g/cm ³) | Óxido | Constante dielétrica | Espessura (Å/V) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------|
| Alumínio | 2,7 | Al ₂ O ₃ | 9 | 12 |
| Tântalo | 16,6 | Ta ₂ O ₅ | 27 | 16 |

Os condensadores eletrolíticos têm, no entanto, limitações, que condicionam o seu uso e desempenho. Como o filme dielétrico é formado num processo de anodização eletrolítica, apenas toleram a polarização da voltagem de crescimento (que é favorável ao crescimento do óxido). Se for aplicada polarização inversa, pode ocorrer a remoção de oxigénio da camada dielétrica, alterando as suas propriedades como isolante, produzindo calor e gás. Por esta razão, os condensadores eletrolíticos são polarizados [11].

2.3.6. Condensadores variáveis

São construídos para que a sua capacidade possa variar. Existem dois tipos de condensadores variáveis. Os mais comuns são os “rotor-estator” (figura 2.17), que usam uma construção mecânica para variar a distância entre as placas. Têm dois conjuntos de placas metálicas posicionadas de modo a que as placas do rotor se movam entre as do estator. Neste caso, o dielétrico é o próprio ar. A posição do rotor vai determinar o valor da capacidade. São muito utilizados na sintonização dos rádios e no controlo de frequências [23, 30].






**Figura 2.17** Esquema de montagem e fotografias de condensadores variáveis [23, 31].

Há condensadores variáveis que baseiam o seu funcionamento no facto de a espessura da camada de depleção de um díodo variar com a tensão da corrente contínua que o atravessa – designados por “díodos de capacidade variável ou varactores”. Qualquer díodo possui esta capacidade mas, os que são vendidos como condensadores variáveis têm uma área de junção grande e um perfil de dopagem especificamente dimensionado para maximizar a sua capacidade [30].

Na tabela 2.3, vemos um resumo de algumas das propriedades características dos diferentes condensadores, disponíveis atualmente no mercado.

São estas as características determinantes na seleção e utilização de um condensador, face aos objectivos pretendidos e à aplicação em causa.

Tabela 2.3 Resumo das propriedades características dos diferentes tipos de condensadores comercializados atualmente [28, 30].

| Típos | Dielétrico | Intervalo de utilização | Aplicações | Vantagens | Desvantagens | Imagem |
|-----------------------|---|------------------------------------|---|---|---|---|
| Papel | papel parafinado ou papel impregnado em óleo | 300 pF a 4 μ F e até 600 volts | altas tensões | grande intervalo de capacidade e de tensão; baixo custo; fiabilidade | grande tamanho; degrada-se com facilidade |  |
| Mica | mica (silicato de alumínio) | 5 pF a 22 nF | altas tensões; filtros de elevada frequência; | baixo custo; fiabilidade; baixa perda em AC; altas frequências | baixa relação entre capacidade e volume |  |
| Cerâmica | material cerâmico | 1 pF até 0,01 μ F | filtros de elevada frequência | boa razão entre capacidade e volume; baixo custo; baixo ESL e ESR; tamanho pequeno; elevada fiabilidade | suscetível ao choque; ruído piezoelétrico; dependente da corrente DC; mau coeficiente térmico e instabilidade ao longo do tempo |  |
| Electrolíticos | óxido de alumínio óxido de tântalo | 4 μ F até milhares de μ F | filtros em fontes de tensão | grande capacidade por unidade de volume; baixo custo; polarizados. | a capacidade varia com a tensão aplicada, com a frequência e com o envelhecimento |  |
| Polímero | poliestireno; policarbonato; poliéster; polipropileno | 1 nF a 100 μ F | aplicações analógicas de precisão | grande intervalo de capacidades; baixo DF; baixo ESR; baixo IR | caros; baixa eficiência volumétrica; degradação com químicos |  |

2.4. APLICAÇÕES

Com base nos dados das vendas globais, nos últimos anos, o maior sector foi o dos condensadores cerâmicos, seguido do de alumínio, de papel e de filme (poliméricos) e, por fim, do de tântalo [32].

Como já referimos, a aplicação dos condensadores depende das suas propriedades elétricas. Sinteticamente, podemos dividir a sua utilização em três funções principais: armazenamento e fornecimento de energia em circuitos DC, como filtros para discriminar a corrente DC da AC e como filtros para discriminar as altas das baixas frequências AC [11].

- Armazenamento de energia

Quando utilizados para armazenar energia, podem fornecer pulsos de elevada intensidade e curta duração [11], funcionando como baterias, temporariamente. São integrados em pequenos dispositivos eletrónicos fornecendo tensão, enquanto se mudam pilhas ou baterias, para evitar a perda de informação em alguns sistemas de memória [33].

- Filtros

A sua aplicação mais comum é como filtro do sinal de entrada e saída dos conversores DC/DC, em associação com díodos [34]. Armazena carga e fornece-a ao circuito, quando a tensão DC retificada diminui abaixo do pico de tensão DC.

Como by-pass, os condensadores separam a componente DC da AC, evitando que esta passe por determinados elementos do circuito. São colocados em paralelo com esses elementos, originando um caminho com baixa impedância [11].

- Acoplamento

Os condensadores de acoplamento são utilizados para bloquear a componente DC do sinal. Permitem a passagem do sinal AC, mas cortam o sinal DC [33, 35]. Os condensadores são colocados em série, entre os componentes do circuito. Quando estão completamente carregados, comportam-se como um circuito aberto, para voltagem DC, permitindo assim, a passagem do sinal AC.

- Desacoplamento

Quando utilizado como desacoplador, serve para fazer a separação de duas partes do circuito elétrico. O ruído causado por outro componente existente no circuito é desviado pelo condensador, reduzindo o seu efeito no restante circuito. Normalmente é colocado entre a fonte de tensão e a terra [33]. Os condensadores são montados em paralelo com os elementos do circuito, para originar um caminho com baixa impedância [11].

Embora exista uma grande variedade de condensadores com propriedades diferentes, que dependem do método de fabrico e do material utilizado na sua construção, as suas aplicações básicas são muito semelhantes.

Mais uma vez salientamos que, na escolha do condensador, temos que ter em consideração o seu tamanho, desempenho, disponibilidade e custo. Alguns apresentam desempenhos semelhantes, podendo ser utilizados para a mesma aplicação.

No gráfico da figura 2.18, podemos observar a capacidade, em função da tensão, dos diferentes tipos de condensadores existentes no mercado.

Verificamos que, dependendo da aplicação desejada, podemos escolher entre vários condensadores. Mas, há ainda a considerar a ESR, o LC, a temperatura de funcionamento e, também não menos importante, o seu custo.

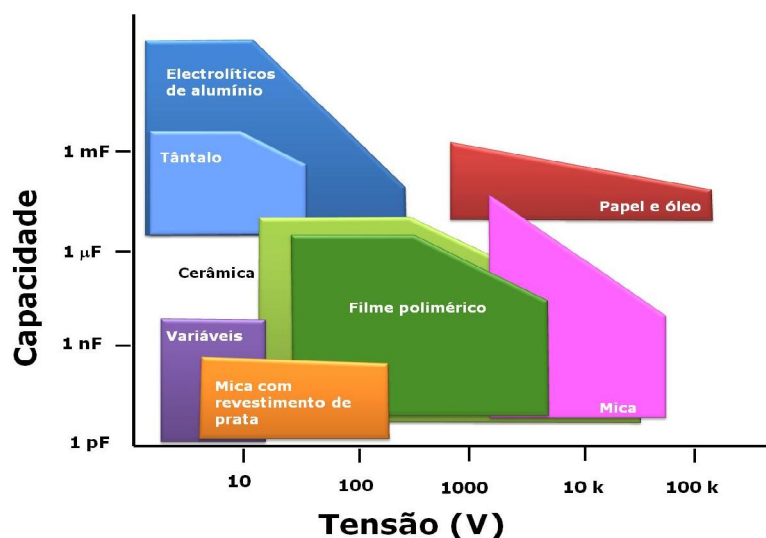


Figura 2.18 Capacidade vs Tensão dos diferentes tipos de condensadores existentes actualmente no mercado [adaptado de 36].

2.5. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.bookrags.com/research/capacitor-woi>, acedido em Novembro de 2010.
- [2] <http://electronics.howstuffworks.com/capacitor3.htm>, acedido em Novembro de 2010.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Ewald_Georg_von_Kleist, acedido em Novembro de 2010.
- [4] <http://www.coe.ufrj.br/~acmq/leyden>, acedido em Novembro de 2010.
- [5] <http://micro.magnet.fsu.edu/electromag/electricity/capacitance.html>, acedido em Novembro de 2010.
- [6] http://alv.fisica.uminho.pt/simulações/ecampoes/history2.html#hist_1, acedido em Março de 2010.
- [7] <http://pvscientific.blogspot.com/2011/03/musschenbroek-and-first-electrical.html>, acedido em Março de 2010.
- [8] <http://www.telcomhistory.org/vm/scienceBeforePhones.shtml>, acedido em Março de 2010.
- [9] http://mfisica.nonio.uminho.pt/patrimonio/alfa/pat_alf_c.html, acedido em Março de 2010.
- [10] www.discovery.bits-pilani.ac.in/discipline/physics/.../capacitance.pptx, acedido em Junho de 2011.
- [11] D. Dias, "**Electrolytic Tantalum Capacitors with Low Equivalent Series Resistance**", Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2008, p. 12, 17-19, 21-25.
- [12] http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Gauss, acedido em Novembro de 2010.
- [13] Lawrence Lerner, "**Physics for Scientists and Engineers**", Jones and Bartlett Publishers, 1996, pp. 710.
- [14] Surface Mount Capacitors, **Kemet Databook**, pp 8, www.kemet.com.
- [15] G. Gonçalves, "**Utilização de Polímeros Condutores em Condensadores de Tântalo**", Relatório da Cadeira de Projecto e Estágio, da Licenciatura em Engenharia dos Materiais, FCT-UNL, 2006, p. 20-22.
- [16] R. Pinto, "**Estudo sobre a impregnação de corpos porosos de tântalo com nitrato de manganês – Análise da influência do uso de surfactantes no factor de cobertura**", Relatório da Cadeira Projecto e Estágio, da Licenciatura em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2006, p. 7.
- [17] "**Passive Electronic Components, Lecture 7**", Vishay, www.vishay.com, acedido em Janeiro de 2011.
- [18] H. Holland, "**What is a Capacitor? Capacitor in General, Ceramic Capacitors, Tantalum Capacitors**", Kemet Electronic Corporation, 1997.
- [19] <http://www.claytonengineering.com/training/myweb6/MElect/FM%2055-5091%20Chptr%207%20Capacitance.htm>, acedido em Junho de 2011.
- [20] <http://br.geocites.com/electronica2004/capacitores.htm>, acedido em Maio de 2011.
- [21] <https://rdl.train.army.mil/soldierPortal/atia/adlsc/view/public/88651/accp/mm0703/lsn4.htm>, acedido em Junho de 2011.
- [22] <http://my.opera.com/claudioworker/blog/2008/10/14/fa>, acedido em Junho de 2011.

- [23] <http://www.tpub.com/neets/book2/3f.htm>, acedido Junho de 2011.
- [24] http://www.ufrgs.br/eng04030/aulas/teoria/cap_07/tiposcon.htm, acedido em Junho de 2011.
- [25] <http://www.kemet.com/kemet/web/homepage/kechome.nsf/weben/ceramic%20capacitors>, acedido em Junho de 2011.
- [26] http://en.wikipedia.org/wiki/Types_of_capacitor#Capacitor_construction, acedido em Janeiro de 2010.
- [27] http://www.technologyuk.net/electronics/electrical_principles/the_capacitor.shtml, acedido em Junho de 2011.
- [28] César Augusto dos Anjos, "**Capacitores**", Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2011, pp. 12 – 14.
- [29] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Mashedier, H. Habazaki, K. Shimizu, "**Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C**", *Electrochimica Acta*, vol. 47, 2002, pp. 2761-2767.
- [30] <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAXykAF/trabalho>, acedido em Junho de 2011.
- [31] <http://www.py2bbs.qsl.br/capacitores.php>, acedido em Junho de 2011.
- [32] <http://business.highbeam.com/industry-reports/equipment/electronic-capacitors>, acedido em Julho de 2011.
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Applications_of_capacitors, acedido em Julho de 2011.
- [34] http://es.wikipedia.org/wiki/Filtro_de_condensador, acedido em Julho de 2011.
- [35] "**Capacitors Basics & Applications - Tutorial**", CARTS Asia 2006, Taiwan.
- [36] http://republicfoil.com/capacitor_application.htm, acedido em Julho de 2011.

Capítulo 3.

Os condensadores de tântalo e dióxido de manganês



*Na mitologia grega, Tântalo, filho de Zeus e Plota, era rei da Frígia. A dado momento, ousou desafiar os deuses e serviu-lhes carne do seu próprio filho, Pélope, num festim. Como castigo, foi sentenciado a um suplício de fome e sede eternas. Mergulhado nas águas do Tártaro até ao **pESCOÇO**, quando se debruçava para beber água, esta desaparecia e quando tentava alcançar os frondosos ramos de árvores com toda a espécie de frutos, o vento retirava-os do seu alcance. A expressão suplício de Tântalo refere-se ao sofrimento daquele que deseja algo aparentemente próximo, porém, inalcançável.*

Capítulo 3. **OS CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS**

Neste capítulo, descrevemos sumariamente a formação de um condensador de tântalo com dióxido de manganês e quais as suas propriedades físicas. Apresentamos as características de cada camada constituinte dos condensadores produzidos pela Kemet, do tântalo, do pentóxido de tântalo, do dióxido de manganês e a decomposição térmica do nitrato de manganês. Sintetizamos, ainda, o estado atual da arte, relativamente aos condensadores de Ta/Ta₂O₅/MnO₂.

3.1. INTRODUÇÃO

O tântalo é um dos metais mais condutores que existe, com cerca de $\sigma = 7,61 \times 10^6$ S/m e a constante dielétrica do seu óxido é consideravelmente mais elevada que a do óxido de alumínio (tabela 2.2, no Capítulo 2). Os filmes de óxido de tântalo têm uma ótima estabilidade e propriedades isolantes. O dielétrico de óxido de tântalo pode ser formado com qualquer eletrólito, originando uma camada dielétrica extremamente fina.

Os condensadores de tântalo com dióxido de manganês são eletrolíticos com um eletrólito sólido, que possuem a seguinte estrutura:

- filme de óxido (o dielétrico) formado sobre a superfície de um metal;
- eletrólito sólido, que funcionará como cátodo, e que adere ao óxido e ao metal.

Uma das suas principais características é a pequena dimensão, quando comparada com outros condensadores com a mesma capacidade. Este facto deve-se ao dielétrico, extremamente fino, que oferece uma grande capacidade por unidade de área e ainda ao pó com partículas muito pequenas, que permite um aumento da área superficial do condensador [1].

São uma primeira opção para aplicações que requerem elevada fiabilidade e funcionamento prolongado. Podem integrar um eletrólito líquido (normalmente soluções aquosas de ácido sulfúrico) ou cátodos sólidos (dióxido de manganês ou semicondutores poliméricos). Existem três tipos de condensadores de tântalo: os de folha, os líquidos e os sólidos.

O primeiro condensador de tântalo foi produzido em 1930, pela Fansteel Metallurgical Corporation. Consistia apenas numa folha muito fina de tântalo, de elevada pureza, colocada num eletrólito aquoso de ácido sulfúrico.

Os laboratórios Bell, em 1955, desenvolveram com sucesso o primeiro condensador de tântalo, com corpo sólido, produzido com pó prensado e sinterizado [1]. Esta nova tecnologia tornou disponível estes condensadores para aplicações em montagem superficial.

Em 1956, Taylor e Haring, introduziram o nitrato de manganês (Mn(NO₃)₂) no processo de impregnação e pirólise, para formação do cátodo de MnO₂ e a deposição de uma camada de grafite, na formação da camada de

contacto, marcando, deste modo, o início da produção industrial dos condensadores de tântalo de corpo sólido [2].

No Japão, em 1959, um condensador hermeticamente selado e encapsulado numa caixa metálica foi aplicado em eletrónica industrial.

Em 1970, começaram a ser encapsulados em resina, de mais baixo custo, passando a ser utilizados em sistemas eletrónicos para consumo doméstico.

Desde 1981, com o início da marcação dos condensadores, a sua utilização cresceu consideravelmente [3]. Na figura 3.1 temos um condensador produzido pela Kemet (antiga Epcos), sendo evidente o seu reduzido tamanho.

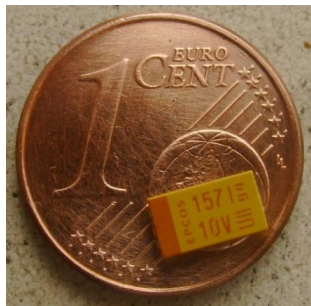


Figura 3.1 Fotografia de um condensador de tântalo com dióxido de manganês, com marcação.

Nos condensadores eletrolíticos de tântalo de corpo sólido, o ânodo é formado pela prensagem de pó de tântalo, que é sinterizado em vácuo, para assegurar robustez mecânica e pureza do corpo. Uma camada de pentóxido de tântalo é depois crescida na superfície do corpo sinterizado, formando o dielétrico.

Ao longo dos últimos anos, houve grande desenvolvimento no pó utilizado (granulometria e impurezas) [4] e nos eletrólitos utilizados na formação da camada dielétrica [5]. Grande percentagem dos eletrólitos líquidos foi substituída por eletrólitos sob a forma de gel, para impedir a sua livre movimentação.

Atualmente, a maioria dos condensadores de tântalo são de corpo sólido. Utilizam o dióxido de manganês ou um polímero condutor, como cátodo. Por serem de montagem superficial, com elevada capacidade, suplantaram os eletrolíticos de alumínio em muitas aplicações. Apresentam a maior eficiência volumétrica, quando comparados com muitos dos condensadores mais utilizados [6].

A sua utilização apresenta grandes vantagens, tais como [7]:

- **eficiência volumétrica**: muito superior a outros tipos de condensadores;
- **comportamento em função da frequência**: o tempo de resposta à variação da frequência é inferior, quando comparamos com os restantes condensadores eletrolíticos;
- **fiabilidade**: oferecem uma maior fiabilidade. Quando operam dentro dos seus limites, são capazes de atingir um tempo de vida quase ilimitado;
- **largo intervalo de temperaturas**: funciona, ao longo de um vasto intervalo de temperaturas, desde -55 °C até +125 °C;

- **compatível com os novos métodos de produção:** na tecnologia de montagem superficial, resistem às temperaturas a que são sujeitos os componentes elétricos, durante os processos de soldadura, podendo atingir mais de 240 °C.

Os condensadores de tântalo de corpo sólido são a primeira escolha para aplicações que requerem maior eficiência volumétrica, estabilidade dos parâmetros elétricos, elevada fiabilidade e longa vida de funcionamento. Devem o seu desempenho ao valor baixo e estável de ESR, grande intervalo de tensão e baixo valor de corrente de fuga. Graças ao mecanismo de “*auto-cura*”, a corrente de fuga diminui até um valor estável, em poucos segundos, enquanto nos condensadores de alumínio, demora alguns minutos.

Podem ser utilizados a temperaturas a partir de -55 °C (com perda de 2-3% de capacidade) até cerca de 125 °C. São ideais para aplicações com montagem superficial e aplicações automóveis. Devido à complexidade do processo de fabrico, a capacidade de referência de uma família de condensadores pode variar de lote para lote e até dentro do mesmo lote. Os procedimentos industriais mantêm esta variação dentro de determinados valores, a tolerância, representada pela percentagem da capacidade nominal, que pode situar-se entre 1% a 50%. As tolerâncias normalmente utilizadas são 5%, 10% e 20% [3].

Os condensadores de tântalo, no entanto, também apresentam algumas desvantagens [7]:

- **baixo valor de “ripple current” (corrente do pico de onda):** devido ao tamanho e espessura do dielétrico, não aguentam picos de corrente muito elevados. Não deverão ser utilizados em aplicações em que seja necessária a passagem de grande quantidade de corrente [6].

- **não são tolerantes a tensões inversas e excessivas:** quando sujeitos a tensões inversas ou elevadas, podem explodir;

- **custo mais elevado:** devido à complexidade da sua produção e ao custo elevado do tântalo.

- **desempenho a altas frequências:** é a sua maior desvantagem. Podem apresentar uma perda de capacidade de cerca de 50%, do seu valor de referência a 1 kHz, quando passamos para a região de 100-200 kHz [3].

A tensão nominal de um condensador de tântalo não excede, normalmente, 50 V, devido ao facto de a espessura máxima do dielétrico estar intrinsecamente limitada pelo tamanho de partícula (uma partícula de tântalo muito pequena não poderá formar um dielétrico muito espesso; por isso os condensadores só suportam tensões mais pequenas) [6].

São considerados como elo de ligação entre os condensadores cerâmicos e os de alumínio, pois apresentam características comuns a estes dois tipos de condensadores (figura 2.18).

Na figura 3.2, registámos a evolução do mercado em função da capacidade dos condensadores.

Observamos que os condensadores de alumínio apresentam uma capacidade mais elevada que os cerâmicos. Os de tântalo têm capacidades intermédias, entre os de cerâmicos e os de alumínio.

Torna-se necessário descrever em mais pormenor cada uma das camadas que constituem os condensadores de tântalo com dióxido de manganês e suas propriedades.

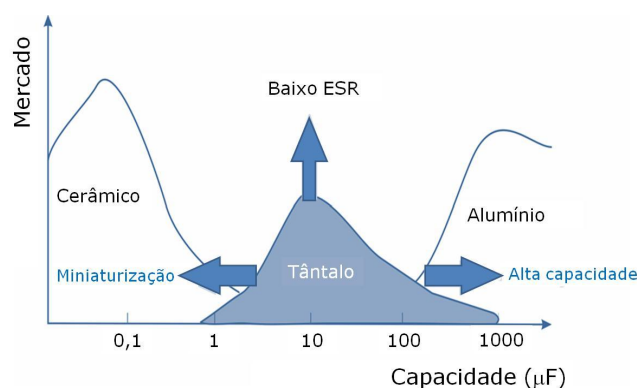


Figura 3.2 Relação existente entre os condensadores cerâmicos, de tântalo e de alumínio [adaptado de 8, 9].

3.2. TÂNTALO

O tântalo foi descoberto, em 1802, por Anders G. Ekeberg, em minerais provenientes da Suécia e da Finlândia e isolado por Jons Berzelius em 1820. Até 1844, muitos químicos acreditavam que o nióbio e o tântalo eram o mesmo elemento. Rowe (1844) e Jean Marignac (1866) demonstraram que os ácidos nióbico e tantálico eram compostos diferentes [10].

Mais tarde, os investigadores conseguiram isolar o metal impuro. O primeiro metal dúctil, relativamente puro, foi produzido por Werner von Bolton em 1903. Em 1922, um engenheiro de Chicago, obteve industrialmente tântalo com 99,9% de pureza. Os filamentos feitos com tântalo eram usados em lâmpadas incandescentes, até terem sido substituídos pelos de tungsténio.

O nome do metal tântalo é derivado do deus Tântalo (filho de Zeus e pai de Níobe, na mitologia grega) que, por desagradar aos deuses, foi condenado a ficar eternamente com fome e sede mergulhado de joelhos com água até ao pescoço, sob uma árvore carregada de frutos. Quando se dobrava para beber, a água drenava e, quando levantava as mãos para apanhar frutos, os galhos moviam-se para fora do seu alcance. Esta similaridade com o comportamento não reactivo do tântalo – estar entre reagentes e não ser afetado por eles – foi a origem do seu nome [10].

É um elemento químico, de símbolo Ta e número atómico 73, com massa atómica 181 u.m.a. Metal de transição raro, cinzento, pesado, dúctil, muito duro, resistente à corrosão, por ácidos, para temperaturas inferiores a 150 °C, bom condutor de calor e eletricidade. Inerte a muitos ácidos oxidantes e redutores, com exceção do ácido fluorídrico.

A sua principal utilização é na indústria eletrónica, para o fabrico de condensadores. No gráfico da figura 3.3 vemos como está distribuída a aplicação do tântalo pelas diferentes áreas.

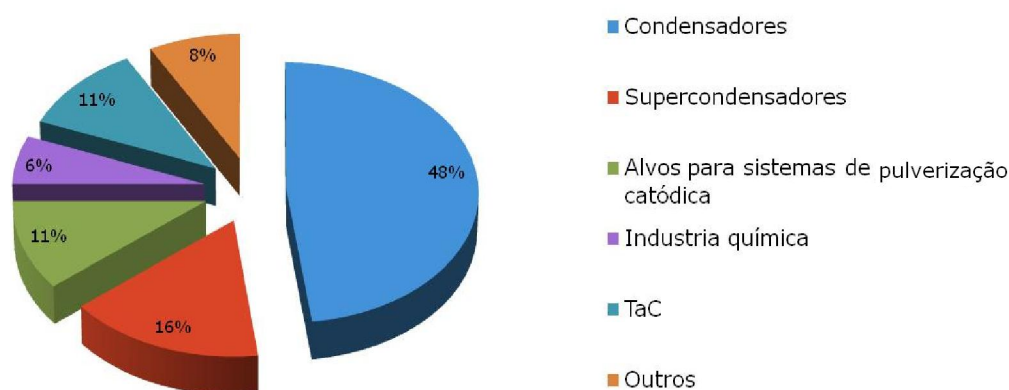


Figura 3.3 Gráfico com a distribuição das áreas onde é utilizado o tântalo [11].

Este elemento é um metal de transição, com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (figura 3.4). Possui a maior capacidade, por unidade de volume, entre todas as substâncias estudadas. Assemelha-se ao nióbio, podendo ser encontrado em vários minerais, como a columbita-tantalita.

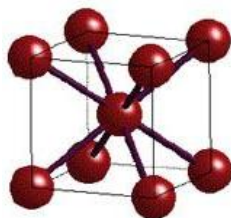


Figura 3.4 Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, característica da estrutura cristalina do tântalo [12].

O tântalo e o nióbio estão localizados no mesmo grupo da tabela periódica dos elementos (o grupo VB), o que torna muito difícil a sua separação. O tântalo pode existir nos estados de valência +5, +4, +3, +2 e -1. No entanto, apenas o Ta (V) apresenta-se em estado estável, quando em solução.

Na natureza, o tântalo existe com abundância, mas não sob a forma de metal puro. Na tabela 3.1 estão referidos alguns dos minerais de onde é possível extraí-lo.

Tabela 3.1 Principais minerais onde é possível encontrar o tântalo [13].

| Mineral | Fórmula | Ta ₂ O ₅ (%) | Nb ₂ O ₅ (%) |
|-------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Tantalite | (Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆ | 40 – 80 | 2 – 30 |
| Columbite | (Fe, Mn)(Ta, Nb) ₂ O ₆ | 1 – 40 | 30 – 70 |
| Wodginite | (Ta, Nb, Sn, Mn, Nb, Fe, Ti) ₁₆ O ₃₂ | 45 – 70 | 1 – 15 |
| Microlite | (Ca, Na) ₂ (Ta, Nb) ₂ (O, OH, F) ₇ | 50 – 79 | 1 – 10 |
| Stueverite | (Fe, Mn)(Ta, Nb, Ti) ₂ O ₆ | 5 – 26 | 7 – 17 |
| Euxenite | (Y, Ca, Ce, U, Th)(Ta, Nb, Ti) ₂ O ₆ | 2 – 12 | 22 – 30 |
| Samarskite | (Fe, Ca, U, Y, Ce) ₂ (Nb, Ta) ₂ O ₆ | 15 – 30 | 40 – 55 |

A preparação do pó de tântalo, para a produção de condensadores, é um processo muito complexo e tem sido uma área de grande investigação e desenvolvimento, nas últimas décadas. Existem vários métodos para isolar o tântalo dos diversos minérios, mas são pouco divulgados por serem desenvolvidos pelas empresas que produzem e comercializam o pó de tântalo, como a Cabot [14], a H.C. Starck [15], a Ningxia [16], a Niotan [17], entre outras.

Sabemos que pode ser obtido pela redução do heptafluorotantalato de potássio (K_2TaF_7) [18] ou do pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) [19], existindo diversos métodos para a sua extração, recorrendo-se à utilização de magnésio, alumínio, cálcio ou carbono. A redução do Ta_2O_5 é, no entanto, uma técnica onde é muito difícil o controlo do tamanho e da forma das partículas. Por esta razão, o primeiro método é o mais utilizado [20].

Na figura 3.5, podemos ver um esquema simplificado para a obtenção do Ta_2O_5 e do K_2TaF_7 (adaptado de [13]).

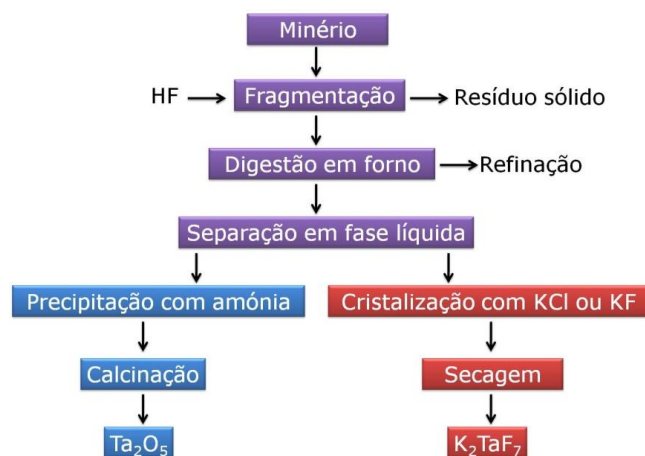


Figura 3.5 Esquema simplificado do método de obtenção do Ta_2O_5 e do K_2TaF_7 , a partir de minérios [adaptado de 13].

A extração do tântalo pode ser conseguida por redução eletroquímica [21], redução metalotérmica [22] ou processos hidrometalúrgicos [13].

O processo mais utilizado é o da redução a partir do heptafluorotantalato de potássio, recorrendo à adição de sódio, de acordo com a seguinte reação química [18]:



Equação 3.1

É uma reação simples, mas com um percurso complexo até termos um pó apropriado para o fabrico de condensadores.

Na figura 3.6, observamos um esquema da produção de pó de tântalo por duas técnicas distintas. A sua extração, em geral, é conseguida pelo tratamento dos minérios, com uma mistura de ácidos sulfúrico e fluorídrico, a temperaturas elevadas, dando origem à dissolução do tântalo em fluoretos bastante complexos (o K_2TaF_7), dissolvendo também algumas impurezas presentes nos minerais. Após a dissolução dos diferentes compostos, por adição de sódio metálico, a solução é filtrada. O tântalo metálico tem de ser tratado e purificado, por fusão com feixe de eletrões ou por processos tradicionais de lixiviação.

A utilização de um feixe de eletrões liberta algumas impurezas como o oxigénio, o azoto, o carbono ou o hidrogénio. Outras impurezas, como os metais refratários (molibdénio, tungsténio, entre outros), que possuem tensões de vapor mais elevadas, terão de ser removidos em processos posteriores de extração química.

Nos últimos anos, um grande desenvolvimento nesta área, permitiu reduzir significativamente o tamanho das partículas de tântalo. No entanto, com os métodos tradicionais de redução com sódio do K_2TaF_7 , tem sido difícil obter pó com elevada área superficial e com boa qualidade.

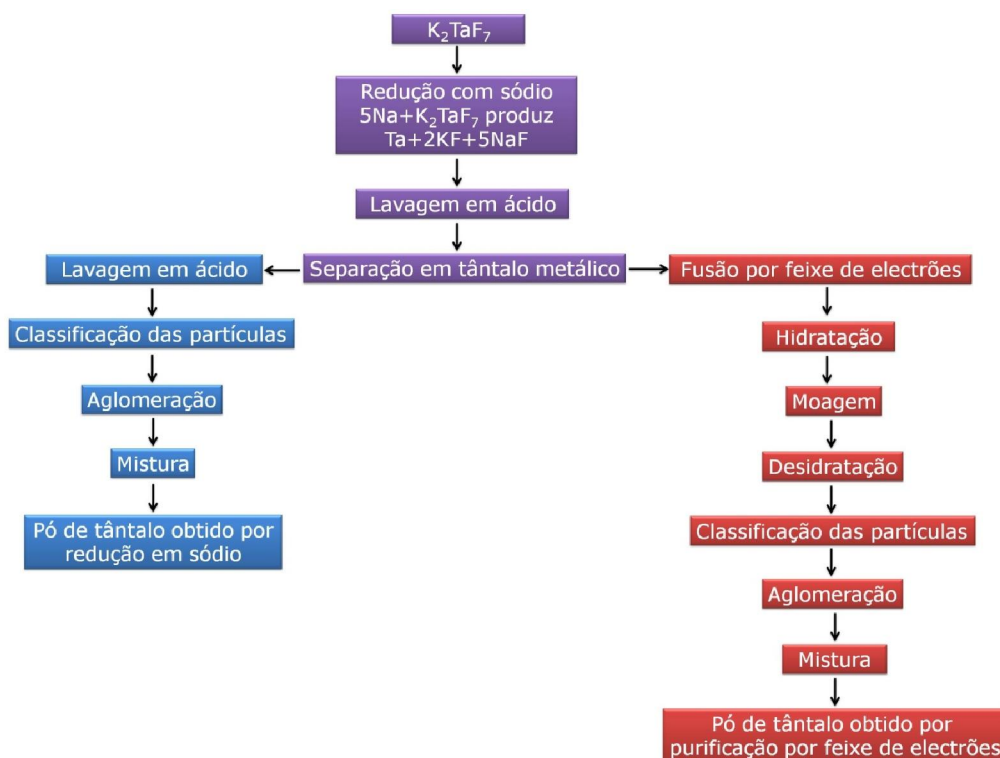


Figura 3.6 Esquema de dois processos distintos utilizados na obtenção de pós de tântalo a partir do K_2TaF_7 [adaptado de 23].

A Starck desenvolveu um método, com redução por magnésio, que possibilita produzir pó com uma área superficial superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ [24]. Na figura 3.7, vemos a evolução na redução das dimensões de um condensador, comparando-o com a redução do tamanho da partícula do pó de tântalo (aumentando-se a sua área superficial) – quanto menor for a partícula, menor o condensador – utiliza-se menos material e aumenta-se a capacidade.

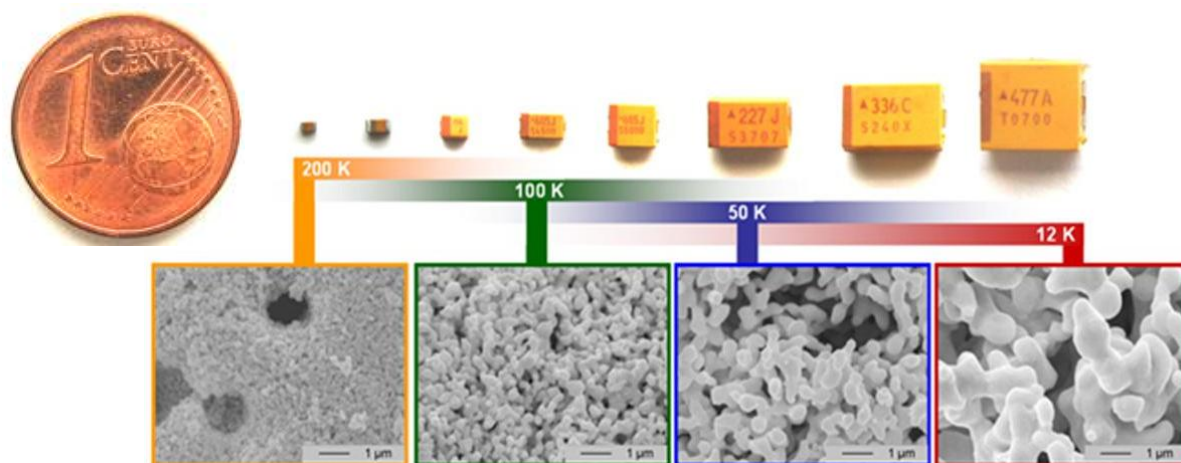


Figura 3.7 Desenvolvimento do pó para utilizar em condensadores, mostrando a relação entre a sua microestrutura e a capacidade [24].

Na figura 3.8, é possível analisar a curva da evolução da capacidade por unidade de volume, ao longo das últimas décadas.

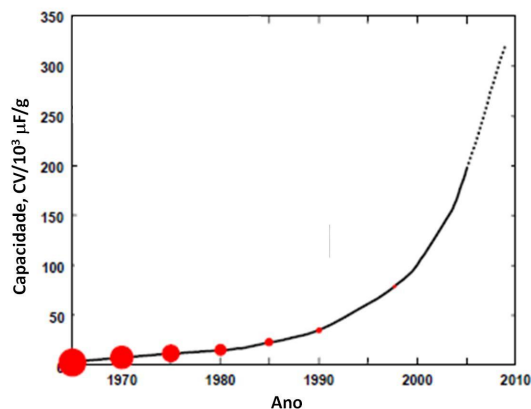


Figura 3.8 Evolução da capacidade, por unidade de volume do pó de tântalo, ao longo das últimas décadas [25].

O desenvolvimento, na última década, é notório e acompanha as necessidades crescentes das indústrias de equipamento eletrónico.

A evolução de um condensador do tipo A (1206), que inicialmente era produzido com pó de 30 kCV, com uma capacidade de 10 µF, está representada no gráfico da figura 3.9. Com as novas condições de preparação do pó de tântalo, passou a ser possível fabricar um condensador com o mesmo tamanho, mas com uma capacidade de 100 µF, utilizando pó de 150 kCV.

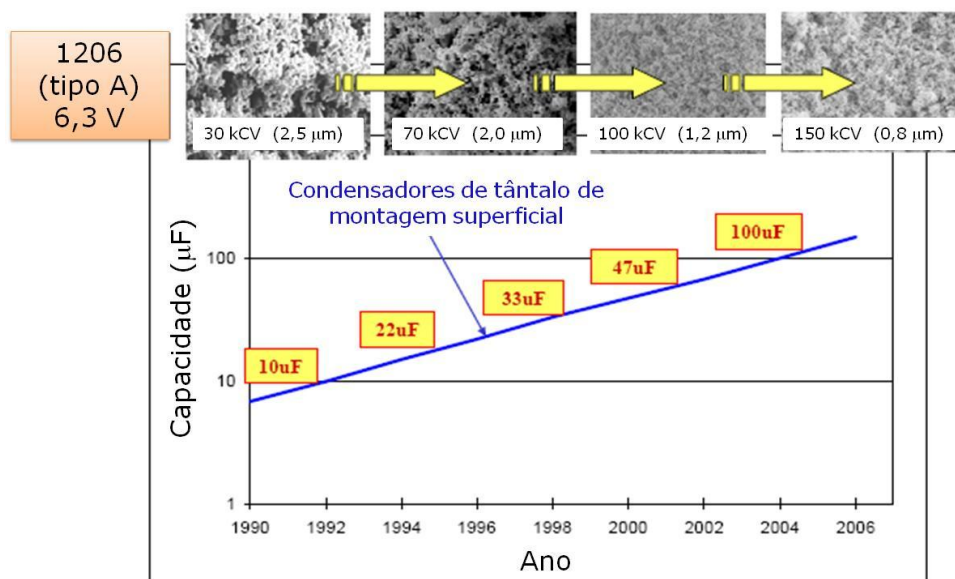


Figura 3.9 Evolução ao longo do tempo de condensadores do tipo A (1206), produzidos com pó de tântalo com diferentes granulometrias [26].

A figura 3.10 mostra-nos imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, de duas amostras de pó de tântalo, com diferentes tamanhos de partícula e cargas específicas de 18k CV/g e 150k CV/g, utilizados pela Kemet.

O pó de 150k CV/g possui uma área superficial muito mais elevada e, por esta razão, vai produzir um condensador capaz de oferecer uma capacidade muito mais elevada.

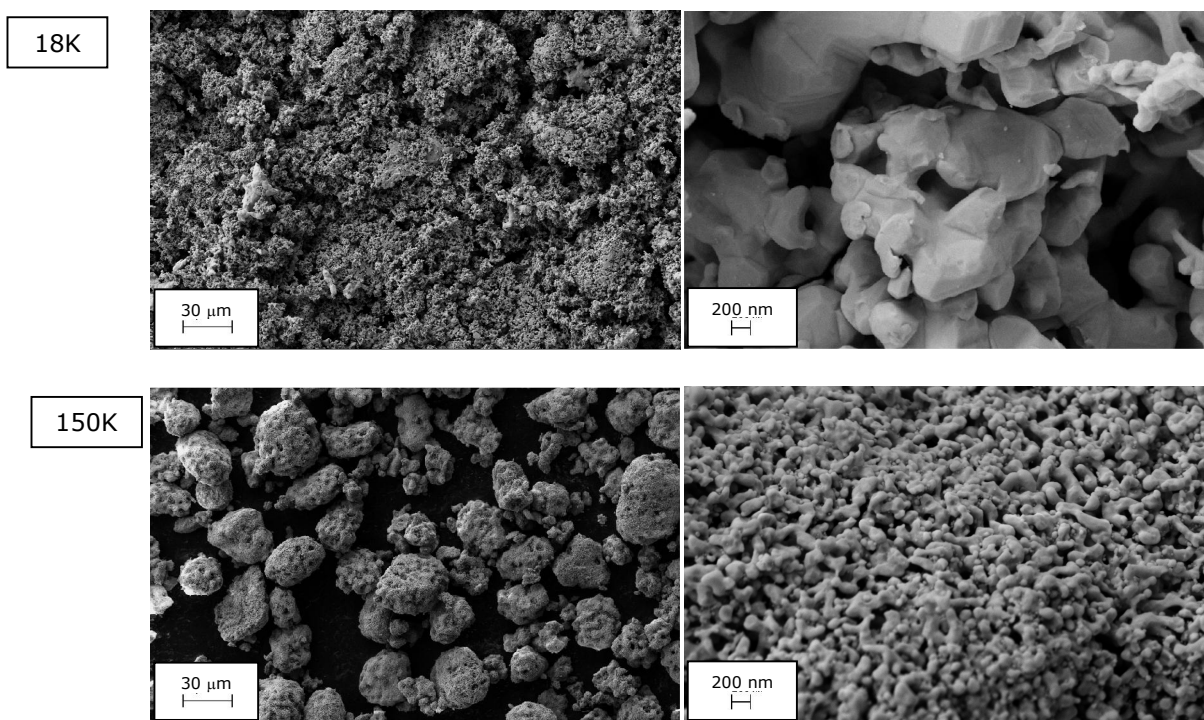


Figura 3.10 Micrografias obtidas por SEM de pó de tântalo com diferentes granulometrias e cargas específicas de 18k CV/g e 150k CV/g. As ampliações são de 400x (esquerda) e 20 000x (direita).

Como vimos, muitos são os processos que nos permitem a obtenção destes pós com menor granulometria mas, em muitos casos, deixam vestígios de impurezas (oxigénio, azoto, boro, flúor, carbono, entre outros), que podem influenciar as propriedades finais do ânodo a utilizar no fabrico de condensadores.

Por outro lado, o pó de tântalo em contacto com a atmosfera tem tendência a formar uma pequena camada de óxido à sua superfície, como qualquer outro metal. Por cada m^2 são observados cerca de 3000 ppm em oxigénio. Se a superfície do tântalo for coberta por uma fina camada de azoto, a quantidade de oxigénio pode reduzir-se para 2500 ppm [27]. Logo, quando é adquirido um pó novo (novo fornecedor ou novas granulometrias, ou mesmo a introdução de contaminantes para aplicações específicas), este tem de ser testado para sabermos como vai influenciar a produção do condensador e, consequentemente, as suas características finais.

As propriedades do pó condicionam a produção do condensador, desde a prensagem, à sinterização, formação do dielétrico e até mesmo na formação da camada semicondutora de dióxido de manganês. Pós de diferentes fornecedores, supostamente com as mesmas características, podem produzir condensadores do mesmo tipo, mas que apresentam parâmetros elétricos distintos.

3.3. PENTÓXIDO DE TÂNTALO

Este composto existe em grande abundância na natureza, podendo também ser formado em qualquer eletrólito, numa camada extremamente fina. É um óxido que, na natureza, pode possuir tanto a fase ortorrômbica como a hexagonal. Tem um elevado índice de refração e baixo coeficiente de absorção [28].

Os filmes de pentóxido de tântalo apresentam uma elevada estabilidade e boas propriedades isolantes. A figura 3.11, representa esquematicamente a forma como os átomos do pentóxido de tântalo se organizam entre si na estrutura ortorrômbica.

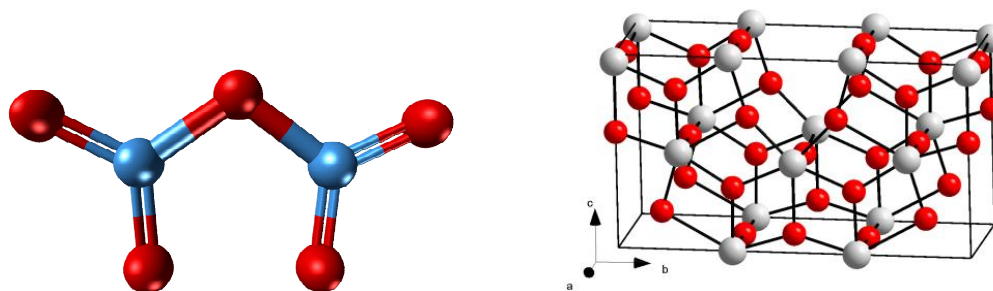


Figura 3.11 Esquema da estrutura cristalina ortorrômbica do pentóxido de tântalo [29, 30].

Os filmes anódicos de pentóxido de tântalo são formados num eletrólito líquido, à superfície dos ânodos de tântalo, sendo utilizados como dielétrico nos condensadores de tântalo. A espessura típica do filme formado varia entre 20 nm e 800 nm, dependendo da tensão de formação aplicada.

Como consequência desta espessura, extremamente fina, o campo elétrico no filme, quando é aplicada tensão, é de cerca de 1 MV/cm. Para suportar este campo elétrico, extremamente elevado, durante um grande período de tempo, o dielétrico deverá ter uma estrutura amorfa.

Uma característica de um dielétrico amorfo é a elevada densidade de armadilhas para os portadores de carga, causadas pela desordem da sua estrutura. Devido a estas armadilhas os portadores de carga têm uma mobilidade baixa, num campo elétrico elevado, prevenindo assim o acumular excessivo de energia, que levaria à destruição do dielétrico [31, 32]. Por esta razão, os filmes dielétricos de pentóxido de tântalo têm de ser formados em condições que garantam uma estrutura amorfa.

A estrutura amorfa do pentóxido de tântalo não é termodinamicamente estável e, por esta razão, tem tendência a ordenar-se e a cristalizar espontaneamente, reduzindo a sua energia interna.

O processo de cristalização do pentóxido de tântalo amorfo inicia-se em pontos de nucleação, localizados na interface Ta_2O_5/Ta , e estão relacionados com defeitos existentes na superfície do tântalo (impurezas, fronteiras de grão, entre outros). O crescimento destas inclusões cristalinas induz tensões mecânicas na matriz amorfa do filme anódico de pentóxido de tântalo e pode eventualmente causar falhas no dielétrico. Esta é a principal causa das falhas catastróficas que ocorrem nos condensadores de tântalo. Na figura 3.12, vemos uma zona de cristalização observada num filme anódico de pentóxido de tântalo.

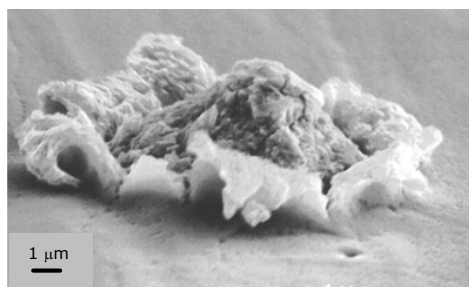


Figura 3.12 Zona de cristalização verificada num filme anódico de pentóxido de tântalo [31].

A presença de oxigénio no ânodo de tântalo afeta fortemente o processo de cristalização nos filmes anódicos de pentóxido de tântalo. Quando a sua concentração atinge o limite de solubilidade no tântalo, à temperatura ambiente, partículas cristalinas de pentóxido de tântalo precipitam no tântalo. Estas partículas servem como núcleos de cristalização [31].

Como sabemos, a indústria procura a crescente miniaturização dos condensadores, com aumento da capacidade por unidade de volume (CV). Para atingir este desafio, os grãos de pó de tântalo deverão ser cada vez mais finos. A utilização deste pó faz diminuir, no entanto, a fiabilidade dos condensadores, sendo difícil obter as propriedades elétricas desejadas.

Uma das principais diferenças entre ânodos produzidos com pó de maior dimensão e com pó de reduzida dimensão, reside no facto de a concentração de oxigénio, nos últimos, se aproximar muito da solubilidade limite de oxigénio no tântalo, à temperatura ambiente. Esta diferença pode ser crítica durante os passos seguintes da produção do condensador, que requerem temperaturas elevadas [32].

Já foi demonstrado que apenas o tântalo com uma baixa concentração inicial de oxigénio e coberto com uma fina camada de pentóxido de tântalo é resistente à oxidação térmica [32].

Após o processo de sinterização dos ânodos de tântalo em vácuo, quando estes ficam expostos ao ar, rapidamente se forma uma fina camada de óxido à sua superfície. Durante o processo de anodização, este óxido vai incorporar-se na camada de óxido anódico que se forma e que é utilizado como dielétrico.

Quando é formada à temperatura ambiente, a camada de óxido tem uma espessura aproximada de 3 nm, que é muito fina, quando comparada com a espessura do filme anódico formado, que varia entre 20 nm e 800 nm, dependendo da tensão de formação.

A incorporação de um óxido natural na camada de óxido anódico não vai alterar a estrutura nem as propriedades do dielétrico formado, não afetando o desempenho e a fiabilidade do condensador. Esta situação é típica nos ânodos com pó de tântalo com baixo CV, que possuem uma razão superfície/volume baixa. Nestes ânodos, o óxido formado só será espesso se os ânodos forem expostos ao ar, a temperaturas elevadas (antes de arrefecerem após a sinterização) [33] e durante períodos de tempo prolongados. Esta situação pode ser diferente nos condensadores produzidos com pó de elevado CV, que possuem uma elevada razão entre a superfície e o volume.

Durante o processo de anodização, o pentóxido de tântalo amorfo tem uma razão de crescimento de aproximadamente 15-18 Å/V. Se aplicarmos, por exemplo, uma tensão de formação de 200 V, é formado um filme de pentóxido de tântalo com uma espessura aproximada de 3600 Å (gráfico da figura 3.13) [34].

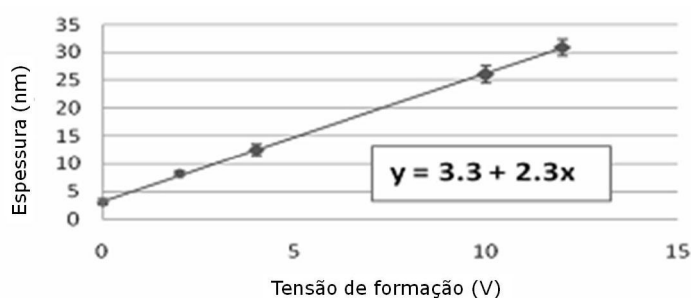


Figura 3.13 Gráfico que mostra a variação da espessura do dielétrico formado, com a tensão de formação aplicada [34].

Esta razão de crescimento pode variar, dependendo do eletrólito utilizado e da temperatura a que se efetua a anodização do dielétrico. Sabe-se que o tântalo pode ser anodizado em qualquer eletrólito, com exceção do ácido hidrofúorídrico concentrado. Os filmes crescem uniformemente, com o aumento do potencial aplicado; o crescimento envolve processos de transporte iónico, associados à migração dos iões de tântalo e oxigénio.

Os eletrólitos mais utilizados atualmente são o ácido fosfórico e o ácido sulfúrico. Alguns estudos revelaram que a camada mais externa da camada de óxido anódico formado pode conter fosfatos e sulfatos incorporados, podendo provocar a diminuição da constante dielétrica e da condutividade iónica do dielétrico [35].

Os fosfatos e os sulfatos são iões móveis e envolvem-se no crescimento dos filmes anódicos, por migração, durante os processos de transporte iónico. A quantidade de iões incorporados vai depender da concentração e temperatura do eletrólito.

A concentração de iões do eletrólito, incorporados no filme anódico, aumenta com o aumento da concentração da solução e da densidade de corrente (devido ao aumento do número de iões em movimento) e diminui com o aumento da temperatura [36].

Podemos então concluir que temos vários fatores que podem influenciar as propriedades elétricas finais de um condensador de tântalo, desde a produção do pó, passando pela sua sinterização e formação da camada anódica.

3.4. DIÓXIDO DE MANGANÊS

Muito trabalho tem sido desenvolvido com o dióxido de manganês desde a sua introdução por Leclanché em 1866, como agente despolarizante nas baterias de zinco/amónio. Leclanché utilizava MnO_2 natural, obtido de várias fontes.

Em 1918, van Arsdale e Maier produziram MnO_2 por processos eletroquímicos (EMD – Electrochemical Manganese Dioxide), enquanto Glemser, em 1939, conseguiu sintetizar MnO_2 por processos químicos (CMD – Chemical Manganese Dioxide) [37].

O dióxido de manganês tem tido uma procura crescente para diversas aplicações. É um material muito utilizado em componentes eletrónicos, desde sistemas de pilhas alcalinas Zn/MnO_2 [38], pilhas de lítio recarregáveis [39], condensadores de tântalo [40, 41], produção de materiais magnéticos [42] e super-condensadores [43].

Embora o dióxido de manganês ocorra na natureza sob a forma natural de pirolusite (figura 3.14), existem no mundo poucas jazidas deste mineral, com grau de pureza suficientemente elevado que permita a sua utilização no fabrico de pilhas.



Figura 3.14 Fotografia do mineral pirolusite [44].

Uma alternativa para a obtenção de MnO_2 é, a sua síntese, que pode ser por via química (CMD) [42], eletroquímica (EMD) [45] ou pirolítica (PMD – Pyrolytic Manganese Dioxide) [46].

Este mineral apresenta um comportamento semicondutor, com valores de condutividade elétrica relativamente baixos, à volta de $1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (figura 3.15), quando comparados com outros materiais. As suas propriedades eletroquímicas dependem da quantidade de água que contém, do tamanho da partícula, do seu estado de oxidação, da morfologia, da estrutura cristalina e da sua densidade em volume [43].

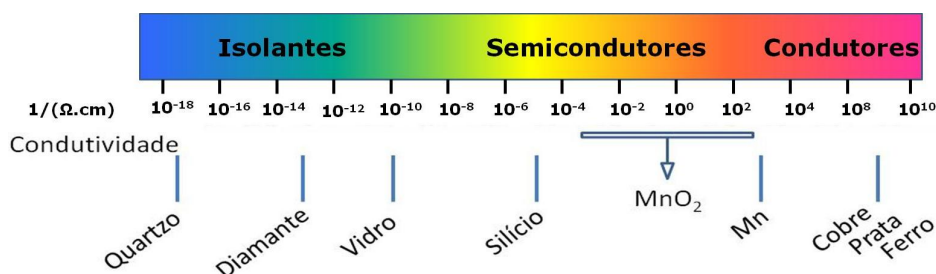


Figura 3.15 Espectro de condutividade de diferentes materiais, desde os isolantes até aos condutores [adaptado de 47].

Forma um grupo grande e diversificado de compostos, por diferenças, na sua estrutura cristalina. Já foram classificados mais de 30 compostos distintos, ao longo das últimas décadas [48]. As suas estruturas atómicas e a sua relação com as propriedades do material ainda não estão, no entanto, claramente compreendidas. Estas diferenças a nível estrutural influenciam o comportamento térmico e eletroquímico do material.

A obtenção de diferentes formas alotrópicas (α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 e ε - MnO_2) depende do método de síntese (pirólise [41], eletrodeposição [49], sol-gel [50], entre outras). Pode ser sintetizado a partir de diferentes soluções, como o nitrato de manganês [40], o sulfato de manganês [42], o permanganato de potássio [51] ou o permanganato de sódio [50], entre outros.

O dióxido de manganês exibe polimorfismo e as formas dos cristais adotadas durante o seu crescimento dependem das condições de processamento, sendo um dos óxidos que apresenta um maior número de complexidade estrutural.

Os polimorfos mais relevantes são a pirolusite (β - MnO_2) [40], a ramesdelite (R - MnO_2) [52] e a nesutite (γ - MnO_2) [53]. Mas as formas α - MnO_2 [54], δ - MnO_2 [55], λ - MnO_2 [56], ρ - MnO_2 [57] e ε - MnO_2 [58] são também muito frequentes. São definidos, no entanto, como casos particulares de defeitos da estrutura γ - MnO_2 . As formas α , β , R e γ possuem túneis 1D na sua estrutura, a δ é formada por camadas 2D e a λ apresenta uma estrutura 3D em espinela, como vamos ver a seguir [59].

A estrutura básica do dióxido de manganês é um octaedro $(\text{MnO}_6)^{-8}$, como o esquematizado na figura 3.16. Todas as suas estruturas podem ser descritas como sendo uma distribuição de catiões Mn^{4+} nos espaços intersticiais de uma rede de átomos de oxigénio [37]. Cada ião Mn^{4+} está rodeado por 6 átomos de oxigénio, formando um octaedro. Este octaedro pode ser ligado a outro por partilha das extremidades e/ou dos cantos, podendo apresentar muitas estruturas diferentes [3], que variam na forma como os octaedros se ligam entre si, possuindo túneis ou camadas (interlayers) com hiatos de diferentes intensidades.

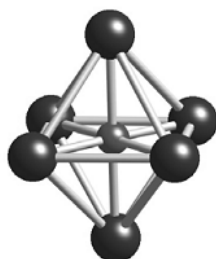


Figura 3.16 Estrutura octaédrica, característica do MnO_6 [3].

Os octaedros MnO_6 são conhecidos como formando sempre cadeias lineares. As cadeias partilham os cantos, originando redes que formam túneis quadrados ou retangulares. As estruturas formadas são geralmente

classificadas de acordo com a estrutura dos seus túneis, podendo ser compostos por uma, duas, três, etc. cadeias de partilha do octaedro MnO_6 .

♦ β - MnO_2 – **pirolusite** – é uma fase sintética do dióxido de manganês; o isótopo termodinamicamente mais estável, denso e ordenado, com uma estrutura tetragonal tipo *rútilo* (TiO_2) [60], como a mostrada na figura 3.17.

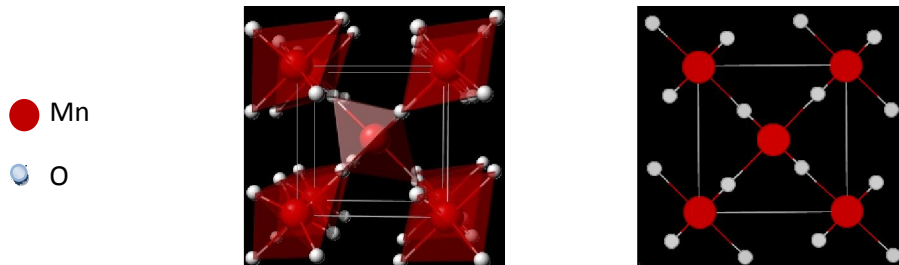


Figura 3.17 Estrutura cristalina do tipo *rútilo*, característica do isótopo β - MnO_2 [61].

Os parâmetros estruturais dos óxidos com uma estrutura do tipo *rútilo*, assim como as várias interações oxigénio-oxigénio, são sensíveis ao raio do ião metálico, sugerindo que a repulsão, entre os cátions metálicos, tem um efeito significativo na estrutura da rede metal-óxido. Assim, para um determinado número de transições de dióxidos metálicos, as interações metal-metal podem originar uma distorção da estrutura [3].

Na figura 3.18, temos um esquema representativo da pirolusite. Pode ser descrita como uma única cadeia infinita (com partilha de octaedros MnO_6), ligada a outras quatro cadeias similares, formando os chamados túneis 1x1, com a dimensão do octaedro [41, 62].

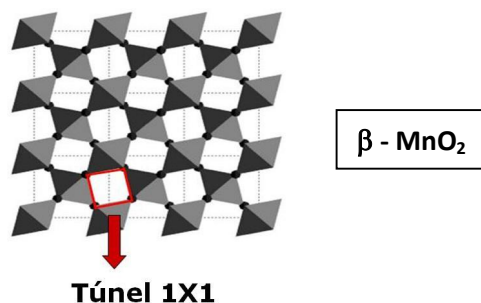


Figura 3.18 Esquema representativo da estrutura da forma pirolusítica do MnO_2 [63].

♦ R - MnO_2 – **ramesdelite** – é um mineral natural que pertence ao sistema ortorrômbico. Tem uma estrutura muito similar à da pirolusite, mas com cadeias duplas de octaedros MnO_6 , ligados pelos cantos a outras cadeias duplas, originando túneis retangulares dos octaedros com dimensões 2x1 (figura 3.18).

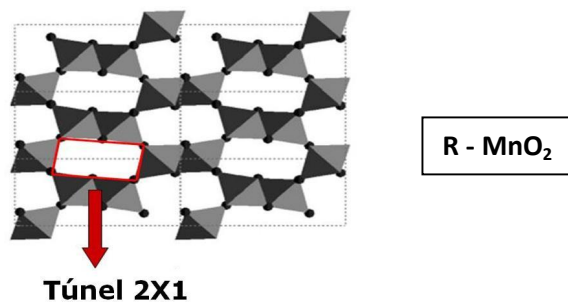


Figura 3.19 Esquema representativo da estrutura da ramesdelite do MnO_2 [63].

A pirolusite e a ramsdelite são muito similares. Ambas possuem um ião de oxigénio comum e os desvios da estrutura real para a idealizada são muito pequenos. A principal diferença entre as duas são os arranjos dos iões de manganês.

♦ *família nesutite*: com base nos dados de difração de raios X, um grande número de estruturas de MnO_2 tem sido proposto na literatura. Estas variações, são devidas a defeitos na rede cristalina, levando a incluir todos os materiais na “*família nesutite*”, sendo designados por γ - ou ε - MnO_2 , dependendo da qualidade dos difratogramas [37].

γ - MnO_2 – obtido por processos químicos (CMD) ou por processos eletroquímicos (EMD), apresenta-se também na forma mineral natural (NMD – Natural Manganese Dioxide). É normalmente utilizado como cátodo em baterias secas. Não tem uma estrutura muito bem definida, apresentando um elevado grau de desordem.

Foi descrito pela primeira vez por De Wolff, após observação dos difratogramas. Estes são sempre de baixa qualidade e mostram um reduzido número de picos, que são mais ou menos coincidentes com os picos de difração da pirolusite, apresentando outros picos bastante coincidentes com os da ramsdelite [37].

Na figura 3.20, podemos comparar os difratogramas de uma amostra de dióxido de manganês, γ - MnO_2 , e da ramsdelite. Verificamos o deslocamento das linhas experimentais (110) e (130) e o alargamento da maioria dos picos observados. Esta constatação de De Wolff levou à proposta do modelo estrutural de γ - MnO_2 que é baseado no facto de as estruturas de rútilo e de ramsdelite possuírem arranjos similares ao longo dos eixos **a** e **c** e diferirem apenas no espaçamento dos octaedros MnO_6 , ao longo do eixo **b**. Assim, o γ - MnO_2 pode ser descrito como uma estrutura com um crescimento irregular de elementos de ramsdelite e pirolusite [37].

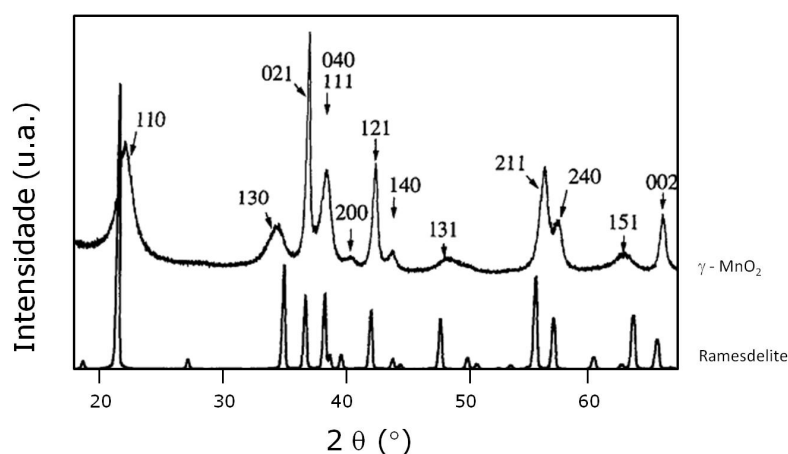


Figura 3.20 Comparação entre os difratogramas de uma amostra de dióxido de manganês, γ - MnO_2 , e de uma amostra de ramsdelite [37].

Na figura 3.21 podemos ver a estrutura da nesutite, integrando elementos de pirolusite e de ramsdelite, organizados de forma desordenada.

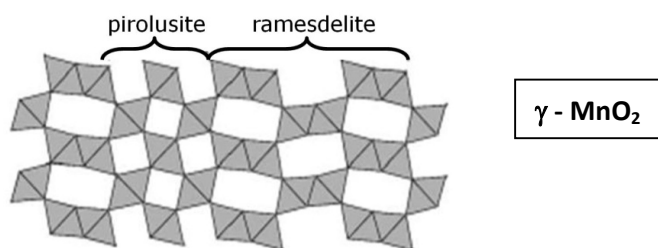


Figura 3.21 Esquema representativo da estrutura da forma nesutite do MnO_2 [62].

De Wolff [63] descreveu o γ - MnO_2 como sendo camadas de β - MnO_2 que cresceram numa matriz de R - MnO_2 . Este tipo de estrutura foi denominado como “*desordem de De Wolff*” [53]. Apresenta uma microestrutura bastante complexa, que inclui três tipos de defeitos [64]:

. **desordem de De Wolff** – crescimento intercalar de ramesdelite e de pirolusite, normalmente verificado pelo deslocamento da linha (110) e (130) dos difratogramas, como o mostrado na figura 3.22;

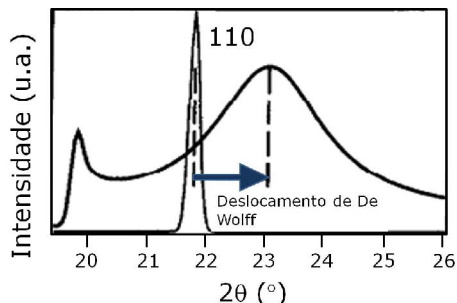


Figura 3.22 Desenho esquemático do desvio verificado no pico (110) no difratograma de uma amostra de γ - MnO_2 [37].

. **micro maclagem** – pode ocorrer entre os planos (021) e (061) da ramesdelite [63] e o seu efeito pode ser observado na figura 3.23.

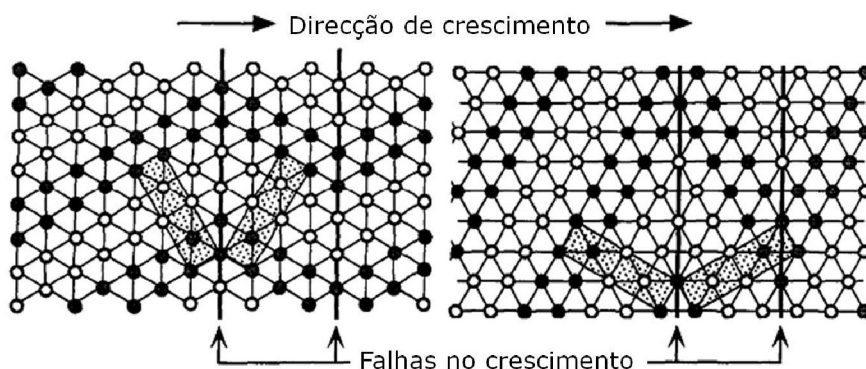


Figura 3.23 Esquema representativo do efeito micro maclagem que ocorre nos planos (061) e (021) de uma estrutura de ramesdelite [37].

Neste esquema, apenas os átomos de manganês são representados (são omitidos os de oxigénio). Os círculos cheios representam os cátions Mn^{4+} na posição $x=1/2$, enquanto os círculos vazios representam os cátions Mn^{4+} na posição $x=0$. Os planos de maclagem estão representados a linha mais espessa e a célula unitária (b,c) da ramesdelite está marcada com um sombreado. Estas duas possibilidades de ocorrência de micro maclagem são originadas pela rotação de ± 60 ou 120° das cadeias duplas em relação ao eixo **a** [37].

Na figura 3.24, está esquematizado o efeito de micro maclagem, numa amostra de γ - MnO_2 , através do difratograma. A percentagem de micro maclagem varia de 0 até 100%, em passos de 5% desde o topo.

Verificamos que, com o aumento da percentagem de micro maclagem, os picos sofrem um deslocamento, diminuindo a sua intensidade e, para percentagens mais elevadas, desaparecem. O deslocamento dos picos, verificado com a micro maclagem, é muito superior ao verificado com a desordem de De Wolff [37].

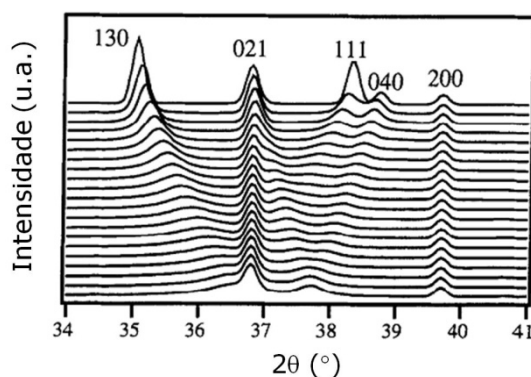


Figura 3.24 Efeito de micro maclagem, no difractograma do γ - MnO_2 [37].

. **defeitos pontuais** – lacunas de catiões de Mn^{4+} , que são substituídos pelos catiões de Mn^{3+} [63].

ϵ - MnO_2 – foi definida por De Wolff como sendo uma distribuição aleatória de catiões Mn^{4+} no octaedro, numa cadeia de átomos de oxigénio, com uma estrutura hexagonal de empacotamento denso [37]. Esta notação foi muito utilizada, por vários autores, para definir formas de MnO_2 mal caracterizadas. Primeiro serviu como notação das formas hexagonais do dióxido de manganês, preparadas quimicamente por Kodrashev e Zaslavskiy (1951) e mais tarde por Glemser e Meisiek (1958) [37]. Atualmente, a notação ϵ - MnO_2 designa amostras de dióxido de manganês obtidas electroliticamente, apresentando estruturas muito semelhantes à da nesutite (γ - MnO_2).

♦ α - MnO_2 – estrutura de cadeias duplas de octaedros, formando canais com dimensões 2x2 e 1x1 (figura 3.25) [65]. Os canais são parcialmente preenchidos com catiões uni ou bivalentes, usualmente o Ba^{2+} (hollandite) ou o K^+ (cryptomelane) e, em alguns casos, com moléculas de água [37].

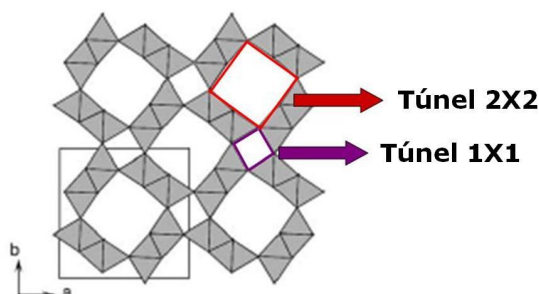


Figura 3.25 Esquema representativo da estrutura de α - MnO_2 [62].

♦ λ - MnO_2 – apresenta uma estrutura em espinela, como a representada na figura 3.26. É normalmente obtida pela extração do ião Li^+ da molécula LiMn_2O_4 (que tem também uma estrutura em espinela). O dióxido de manganês mantém a estrutura em espinela, que consiste numa forma cúbica de empilhamento compacto de átomos de oxigénio, onde o Mn^{4+} ocupa posições octaédricas [37].

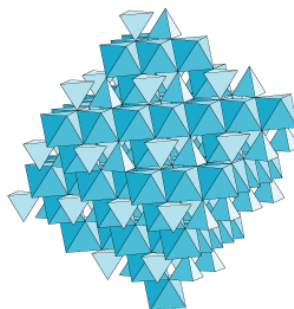


Figura 3.26 Estrutura em espinela adoptada pelo λ - MnO_2 [66].

♦ **δ - MnO_2** – também designada por birnessite. Forma pouco cristalina de dióxido de manganês, caracterizada por uma estrutura em camadas bidimensional, que consiste na partilha das extremidades dos octaedros de MnO_6 , com cátions e moléculas de água a ocuparem as regiões entre as camadas [37, 67], como esquematizado na figura 3.27.

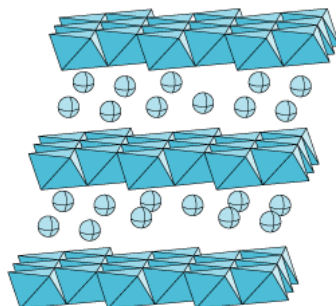


Figura 3.27 Estrutura em camadas do δ - MnO_2 [66].

Como verificamos, há uma grande diversidade de estruturas cristalinas de MnO_2 , mas os polimorfos mais estudados e mais facilmente encontrados são a pirulsite, a ramesdelite e a nesutite [68, 69].

Num condensador de tântalo, é importante uma elevada fração de β - MnO_2 em relação a outros polimorfos menos condutores. Na realidade o β - MnO_2 é normalmente reportado como sendo o produto principal da decomposição do nitrato de manganês, pelo processo de pirólise. Já foram encontradas algumas formas de γ - MnO_2 na estrutura de MnO_2 obtida por pirólise do nitrato de manganês [40].

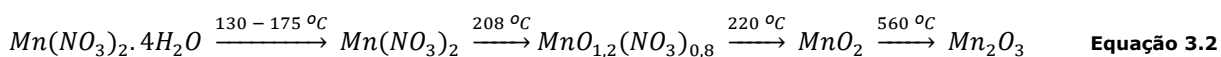
O desempenho de um condensador depende, grandemente, da condutividade do semiconductor, MnO_2 , que por sua vez depende da estrutura cristalina adotada e do tamanho e forma dos cristais de MnO_2 . A estrutura cristalina, que surge durante o processo de transformação do nitrato de manganês, depende das condições da pirólise: temperatura, fluxo de vapor de água, tempo de pirólise e existência de um ou dois pré-aquecimentos (assim como a sua temperatura).

3.5. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO NITRATO DE MANGANÊS

A indústria utiliza a decomposição térmica do nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) para a formação da camada catódica de MnO_2 nos condensadores de tântalo. A decomposição térmica do nitrato de manganês em MnO_2 e Mn_2O_3 tem sido uma área de grande investigação [57, 70-72]. É um processo que condiciona as propriedades elétricas finais do condensador.

A pirólise consiste no aquecimento do nitrato de manganês ao ar (com ou sem vapor de água adicionado), a uma temperatura que pode variar entre 150 °C e 300 °C, durante um intervalo de tempo suficiente para a completa decomposição do nitrato. Como ponto de partida, para o processo de formação da camada de MnO_2 , é utilizada uma solução hidratada de nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com quatro ou seis moléculas de água [3]. A decomposição do nitrato de manganês envolve vários passos, embora o seu número exato não esteja completamente definido.

Alguns autores, com base em estudos de análises térmicas [57, 73] sugerem a formação de um óxido instável, MnONO_3 , durante o processo de decomposição, que pode ser traduzido pela seguinte equação:

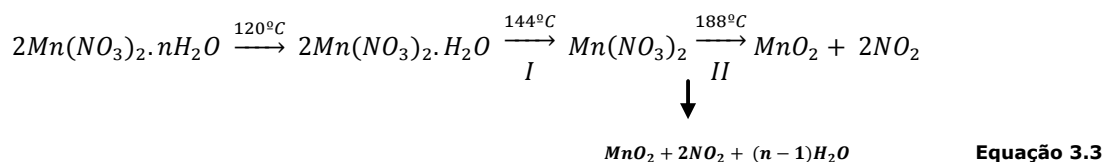


Constatamos:

- fusão, a uma temperatura aproximada de 55 °C;
- desidratação, por meio de vários picos endotérmicos, compreendidos entre 130 °C e 175 °C;
- formação de um oxi-nitrato, o $MnO_{1,2}(NO_3)_{0,8}$, com um pico endotérmico a uma temperatura aproximada de 208 °C. Este estado intermédio é muito instável, decompondo-se muito rapidamente [73];
- decomposição, em MnO_2 , com um pico endotérmico, a uma temperatura aproximada de 220 °C.
- redução final em Mn_2O_3 , a aproximadamente 560 °C [40].

Outros autores afirmam que a suposta existência do oxi-nitrato $MnONO_3$ corresponde a uma mistura de $Mn(NO_3)_2$ e MnO_2 , e que o processo de decomposição depende da atmosfera utilizada [57], podendo ser realizada em atmosfera húmida ou em atmosfera seca:

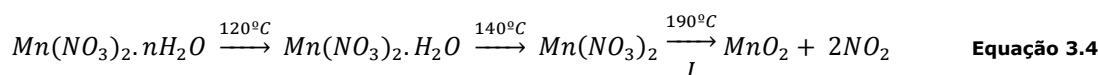
. **Decomposição em atmosfera húmida:** é utilizada uma atmosfera saturada em vapor de água, ocorrendo a decomposição em dois passos:



- *Primeiro passo, I* – entre 144 °C e 185 °C, sendo produzida alguma quantidade de MnO_2 .

- *Segundo passo, II* – entre 188 °C e 225 °C, o restante $Mn(NO_3)_2$ é decomposto em MnO_2 .

. **Decomposição em atmosfera seca:** a ausência de vapor de água reduz a decomposição do nitrato a apenas um passo, *I*, a uma temperatura entre 190 °C e 256 °C.



Com uma atmosfera saturada em vapor de água, produz-se um dióxido de manganês com uma densidade mais elevada, tamanho de grão mais pequeno, resistividade elétrica mais baixa e melhor contacto com as restantes camadas catódicas formadas.

Uma maior condutividade do MnO_2 , obtido com atmosfera húmida, é justificada com a elevada compaticidade das camadas produzidas e com o seu baixo grau de oxidação [3, 57].

A pirólise seca necessita de temperaturas de conversão mais elevadas, facto que é atribuído a uma modificação na ligação do grupo nitrato / manganês. Têm de ser quebradas quatro ligações, em vez das duas da pirólise em atmosfera húmida.

O aumento da pressão parcial de vapor de água acelera a decomposição do $Mn(NO_3)_2$, diminuindo a sua temperatura inicial [74].

Em relação à produção dos condensadores de tântalo, a cinética da reação de conversão é também acelerada com a presença do vapor de água, como resultado de um aumento na eficiência da transferência de calor. Uma reação mais rápida promove uma maior conversão do nitrato de manganês, diminuindo a difusão ou a

evaporação que traria o nitrato para a superfície dos ânodos. Obtemos ânodos com uma distribuição mais uniforme do MnO_2 em todo o seu volume [3].

Bruijn et al. [57] afirmam que a decomposição térmica do nitrato de manganês acima de 200 °C, produz $\gamma\text{-MnO}_2$. Sob as condições normais de produção de um condensador de tântalo, a pirólise do nitrato de manganês é efetuada a menos de 300 °C.

Temperaturas mais elevadas de pirólise induzem a cristalização do filme dielétrico de Ta_2O_5 , danificando esta camada, causando um aumento na corrente de fuga [40].

Devido a esta limitação da temperatura, à elevada taxa de aquecimento e ao curto tempo do ciclo de pirólise do processo de formação dos cátodos, podemos por vezes, observar decomposições incompletas.

O dióxido de manganês, obtido por pirólise da solução de nitrato de manganês, é um material semicondutor, do tipo-n. Pode ser obtido com diferentes formas cristalográficas, densidades e estequiometrias. Estas variações têm um impacto significativo na condutividade elétrica do dióxido de manganês, que é muito utilizado como cátodo, nos condensadores de tântalo. Os fatores de dissipação e o ESR são muito reduzidos quando é utilizada uma camada de MnO_2 bastante condutora [46]. Vários são os parâmetros, durante o processo de formação da camada catódica, que podem influenciar a estrutura do semicondutor, que por sua vez vai influenciar as propriedades do condensador produzido [3]:

- . temperatura de decomposição;
- . taxas de aquecimento e arrefecimento;
- . tempo de decomposição;
- . pressão e atmosfera da pirólise;
- . densidade das soluções de nitrato de manganês;
- . utilização de substâncias dopantes;
- . número de imersões/ciclos de pirólise,
- . massa do material decomposto.

3.6. PROPRIEDADES FÍSICAS DE UM CONDENSADOR $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MnO}_2$

Os mecanismos de condução, no interior de um condensador de tântalo, são complexos e ainda não completamente conhecidos, especialmente em relação à camada de pentóxido de tântalo. Paskaleva [75] identificou dois processos de condução: a emissão de Schottky e o mecanismo de Poole-Frenkel, para campos elevados. Remmel [76] formulou o modelo do comportamento da corrente de fuga do pentóxido de tântalo, definido por três mecanismos: emissão por efeito de túnel, emissão de Schottky e emissão de Poole-Frenkel [77].

O modelo físico, de um condensador de tântalo, pode ser representado com base numa heterojunção MIS (Metal Isolante Semicondutor). O eletrodo metálico, formado pelo tântalo, tem uma função de trabalho de 4,1 eV, a camada isolante, o pentóxido de tântalo, tem uma energia de banda de 4,5 eV e o semicondutor, do tipo-n, apresenta uma energia de banda de 0,26 eV se for $\beta\text{-MnO}_2$ e 0,58-0,7 eV se for $\gamma\text{-MnO}_2$ [78].

O diagrama de bandas está ilustrado na figura 3.28. O modelo apresentado é a estrutura MIS ideal que, com zero volts aplicados, não apresenta diferença entre a função de trabalho do tântalo e a do semicondutor MnO_2 .

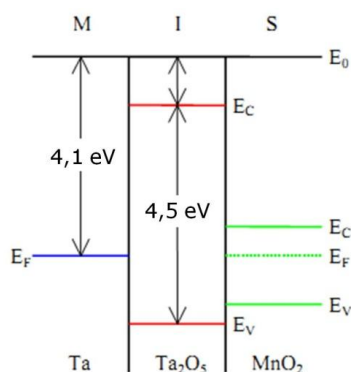


Figura 3.28 Diagrama de bandas de um condensador de tântalo e dióxido de manganês, quando não é aplicada qualquer tensão [79].

Quando uma heterojunção MIS ideal está polarizada, três fenômenos podem ocorrer à superfície do semicondutor: acumulação de portadores livres próximo da superfície do semicondutor, depleção dos portadores ou inversão dos portadores [79].

Na figura 3.29 temos os diagramas de bandas de energia, para uma estrutura MIS ideal, quando há tensão aplicada (positiva ou negativa), para um semicondutor do tipo n. Sendo: E_F , a energia do nível de Fermi, E_i , a energia do nível de Fermi intrínseco, E_C , a energia do fundo da banda de condução e E_V , a energia do topo da banda de valência.

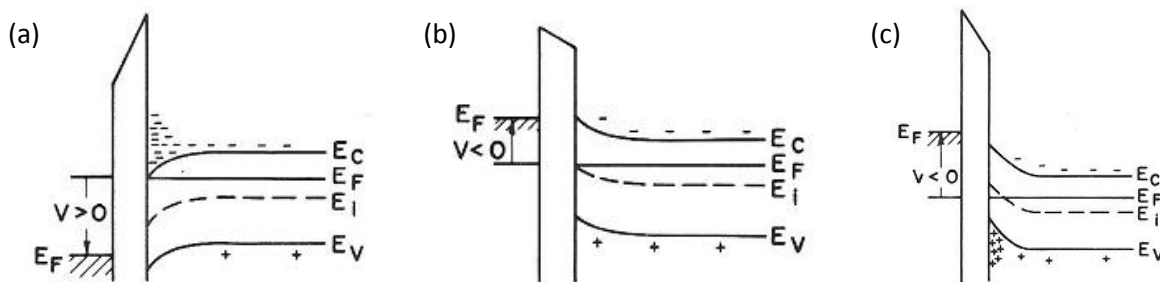


Figura 3.29 Diagramas de energia, para uma estrutura MIS ideal, quando $V \neq 0$, para os casos: (a) acumulação de portadores; (b) depleção de portadores; (c) inversão de portadores [80].

Se for aplicada uma tensão positiva ao ânodo, os topos da banda de valência e condução curvam para baixo, ficando mais perto do nível de Fermi (figura 3.29.a). Para uma estrutura MIS ideal, não flui corrente na estrutura. O nível de Fermi mantém-se constante no semicondutor. Como a densidade de portadores depende exponencialmente da diferença de energia ($E_F - E_V$), esta curva na banda causa um acumular de portadores majoritários (os elétrons), próximo da banda de condução. Temos, então, uma acumulação de portadores.

Aplicando uma pequena tensão negativa, a banda curva para cima e a maioria dos portadores são depletidos – depleção dos portadores (figura 3.29.b). Com uma tensão negativa mais elevada, a banda curva mais, de forma que o nível de Fermi intrínseco atravessa o nível de Fermi. Neste ponto, o número de lacunas à superfície é mais elevado que o de elétrons, ocorrendo a inversão de portadores (figura 3.29.c) [80].

A monocamada do TaO_x formada pela incompleta oxidação do tântalo cria lacunas e cargas, que vão afetar as características dos condensadores de tântalo. Vários autores afirmam que o transporte de electrões, através do condensador de tântalo, no modo normal, segue os mecanismos de Poole-Frenkel e de Schottky [81]. O efeito de Schottky, é considerado um efeito a nível da interface, enquanto o efeito Poole-Frenkel é considerado um efeito a nível do volume.

Poole-Frenkel descreve a forma como um material isolante pode conduzir corrente elétrica. Na presença de um campo elétrico forte, os eletrões não necessitam de muita energia térmica para passarem para a banda de condução (parte da energia vem do campo elétrico) [82]. Representa a diminuição da barreira de Coulomb sob a ação de um campo elétrico e é normalmente associado à diminuição da barreira de lacunas do material isolante.

Na figura 3.30, podemos observar um esquema do mecanismo de Poole-Frenkel. A linha contínua representa a barreira de Coulomb (barreira de energia devida à interação electrostática entre dois núcleos [83]), sem campo elétrico aplicado.

O tracejado mostra o efeito do campo elétrico aplicado na barreira de Coulomb, em que $\Delta\phi$ representa a diminuição da energia para a banda de condução [84].

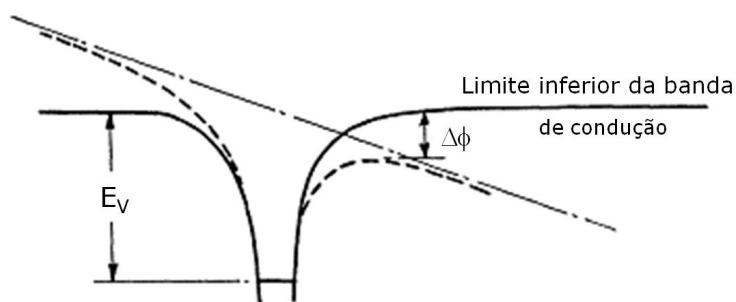


Figura 3.30 Desenho esquemático do mecanismo de Poole-Frenkel [84]

Para que ocorra o mecanismo de Poole-Frenkel, tem de haver a interação entre um par eletrão/lacuna, para formar a barreira de Coulomb.

Estes parâmetros dependem da condutividade em volume, da concentração de portadores (tipicamente 10^{19} cm^{-3} , com uma mobilidade de $1\text{-}3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e da densidade de carga superficial (que também depende da morfologia superficial dos cristais de MnO_2).

O efeito Schottky é muito semelhante ao de Poole-Frenkel. Define a diminuição da barreira de potencial para a emissão do portador de carga, quando é aplicado um campo elétrico [80].

A barreira de Schottky, representa uma junção entre um metal e um semiconductor. A figura 3.31, mostra o diagrama de bandas, antes e após o contacto Schottky entre um metal e um semiconductor tipo-n, em que ϕ_m é a função trabalho do metal, ϕ_s é a função trabalho do semiconductor, E_F é a energia do nível de Fermi, E_{vac} é a energia do nível de vácuo, E_g é a diferença entre a energia da banda de valência (E_v) é a energia da banda de condução (E_c), χ é a afinidade eletrónica no semiconductor e W é a largura da região de depleção [85].

Em equilíbrio, sem tensão aplicada, o nível de Fermi tem de ser constante, ao longo de toda a amostra, caso contrário haveria um fluxo de corrente. Ao aplicar-se tensão, antes de atingir o equilíbrio, o nível de Fermi do semiconductor é mais elevado que no metal, ou seja, tem uma função de trabalho menor. Por esta razão, os eletrões irão fluir do semiconductor para o metal, o que vai gerar um campo elétrico, que por sua vez gera uma barreira de potencial (gradiente de potencial) ao longo da interface.

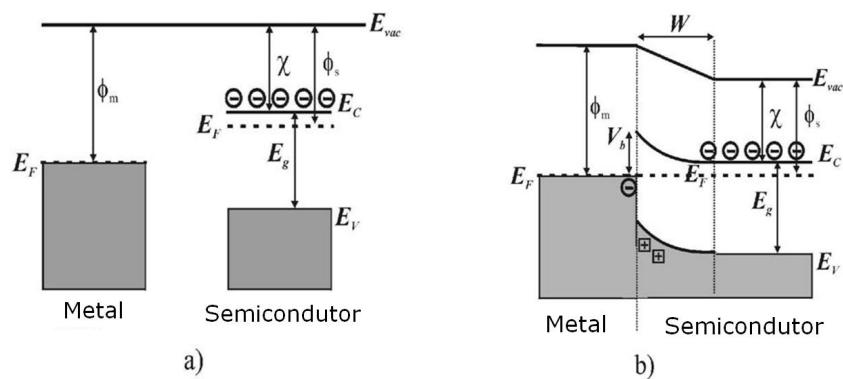


Figura 3.31 (a) Representação esquemática do diagrama de bandas de um metal e de um semiconductor tipo-n; (b) Diagrama de bandas com contacto entre o metal e o semiconductor tipo-n [85].

Este gradiente de potencial leva a uma curvatura das bandas de valência e de condução, no semiconductor, de tal forma que os eletrões, no semiconductor, são forçados a moverem-se da interface semiconductor-metal. Como resultado, é formada uma região com largura W (no material isolante no caso dos condensadores) com uma concentração de iões dadores positivos. Esta região é chamada de “região de carga espacial” ou “região de depleção” [85].

3.6.1. Modos de falhas e mecanismos de “auto-cura”

As falhas que ocorrem nos condensadores de tântalo eletrolíticos podem ter dois tipos de classificações: catastrófica e por degradação. As catastróficas são caracterizadas por ocorrerem com um rápido aumento do LC. Por degradação, são caracterizadas por uma alteração gradual nas características do condensador, durante o seu funcionamento. A maioria das falhas num condensador, mais de 95%, é causada por um aumento do LC ou do ESR/Z.

A pureza do tântalo e a quantidade de oxigénio que possui são fatores de grande importância na obtenção de um dielétrico sem falhas. O LC aumenta abruptamente para uma presença de oxigénio acima de $3,4 \times 10^4$ ppm, pois induz a cristalização do pentóxido de tântalo [86]. Por outro lado, um mau controlo do processo de anodização, como densidade de corrente demasiado elevada, pode levar à formação de defeitos ou fissuras nos filmes de pentóxido de tântalo [3].

Os condensadores de tântalo com dióxido de manganês têm uma característica que lhes é intrínseca: o mecanismo de “auto-cura”. Se ocorrer uma falha no dielétrico, o oxigénio do MnO_2 vai ser utilizado para a reparar, sendo o MnO_2 reduzido para Mn_2O_3 , aumentando a resistência do semiconductor [87].

A falha (ou colapso) do dielétrico não é causada pela corrente. Está relacionada com o stress devido à tensão aplicada. O filme dielétrico de um condensador é um material isolante e quando falha, esse ponto torna-se condutor. Um pico de corrente não é o responsável pela falha, mas é um “catalisador secundário” que pode levar à ignição do dielétrico (a corrente flui pelo caminho mais condutor). O dióxido de manganês tem a capacidade de “bloquear” estes caminhos.

O mecanismo de “auto-cura” converte áreas de dióxido de manganês, de modo a agir como uma “barreira” dos pontos de fuga de corrente, como mostra a figura 3.32.

Na presença de uma pequena falha, a corrente ao passar por um pequeno ponto de defeito no dielétrico, concentra-se num único ponto de saída, num pequeno volume do cátodo que está em contacto com o ponto

defeituoso. Esta quantidade de corrente, concentrada num ponto, causa um aumento gradual (algumas dezenas de micro segundos), mas significativo, da temperatura [3].

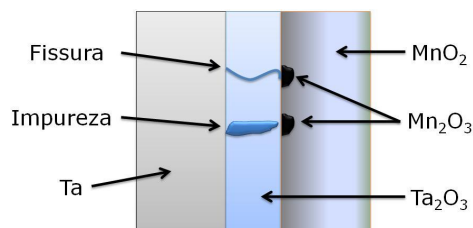


Figura 3.32 Mecanismo de “auto-cura” do dielétrico nos condensadores de tântalo e dióxido de manganês [88].

À medida que o dióxido de manganês aquece, se ultrapassa 380 °C, começa a libertar oxigénio, alterando a sua estrutura, de MnO_2 para a forma mais reduzida de Mn_2O_3 . Este óxido tem uma resistividade mais elevada, eliminando assim o ponto de falha. Este mecanismo é denominado de “auto-cura”, pois restringe o ponto de falha, embora não o elimine.

O aquecimento do dióxido de manganês, a libertação de oxigénio e a conversão para um estado mais reduzido, é um processo demorado, durante o qual a intensidade da corrente é muito crítica.

Se tivermos um defeito grande, a corrente vai produzir uma maior quantidade de calor, aquecendo o dióxido de manganês mais rapidamente (alguns micro segundos) [3], levando o condensador a uma falha catastrófica.

A repentina passagem de corrente pelo dielétrico induz a conversão do dióxido de manganês que começa a reduzir e a libertar oxigénio. Antes que o Mn_2O_3 tenha oportunidade de selar a falha no dielétrico, a corrente de fuga aquece-o ainda mais, favorecendo a sua cristalização, gerando mais corrente e calor. O dielétrico Ta_2O_5 passa do estado amorfo e isolante para um estado condutor e cristalino, a uma temperatura superior a 480°C.

À medida que flui mais corrente, mais pentóxido de tântalo é cristalizado, crescendo radialmente a partir do ponto inicial, deixando passar corrente para uma maior área, diminuindo a sua concentração.

O calor espalha-se pelo ânodo de tântalo que, a elevada temperatura, rapidamente absorve oxigénio, libertando mais calor. Mais dióxido de manganês é convertido por radiação térmica, a partir do ponto de defeito. Esta reação em cadeia, rapidamente atinge um volume considerável da estrutura do condensador, com uma oxidação rápida do tântalo, gerando uma grande quantidade de calor, que pode resultar na chamada “falha por ignição do tântalo” [88].

Na figura 3.33, temos um esquema do processo de falha por ignição do condensador de tântalo.

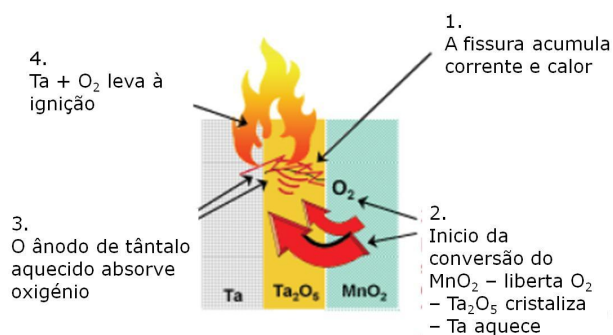


Figura 3.33 Sequência do modo de falha de um condensador de tântalo por ignição [88].

As falhas por ESR/Z são normalmente devidas a fatores externos, como o transporte de espécies iónicas (iões de prata) ou de regiões extremamente finas de MnO_2 . Hasegawa e Moriomot [3] afirmaram que a principal causa por falhas no ESR/Z é devida à baixa densidade da camada de MnO_2 , o que indica que a maioria dos problemas com ESR está relacionada com a formação da camada interna e externa de dióxido de manganês.

3.6.2. Resistência série equivalente, ESR

Como sabemos, a ESR é a soma da resistência associada a todos os componentes do condensador, incluindo as interfaces para o contacto elétrico.

A figura 3.34 esquematiza a estrutura física interna de um condensador e o circuito elétrico equivalente, mostrando todos os componentes capacitivos e resistivos.

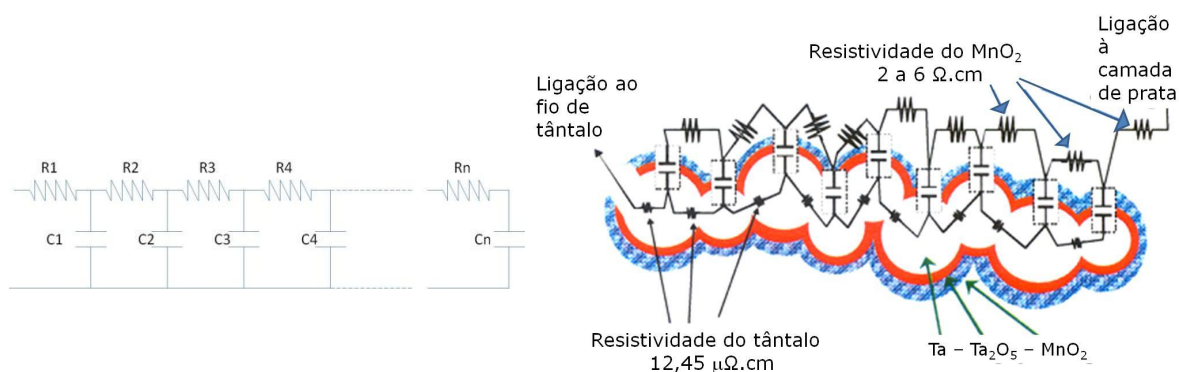


Figura 3.34 Esquema representativo da distribuição dos elementos capacitivos, eletricamente ligados pelos materiais do ânodo e do cátodo [89].

Todos os materiais utilizados no fabrico de um condensador de tântalo têm uma resistividade associada:

- . O tântalo, possui uma resistividade, à temperatura ambiente, aproximada de $12,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$;
- . O MnO_2 , produzido por pirólise do nitrato de manganês, apresenta uma resistividade, à temperatura ambiente, compreendida entre 10^{-2} e $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$.

Os diferentes elementos do condensador integram um circuito elétrico ativo como uma “malha RC”. A figura 3.35 representa esta estrutura. Como consequência desta “malha”, a capacidade de cada elemento não contribui uniformemente para o desempenho do condensador à medida que a frequência do sinal aplicado aumenta.

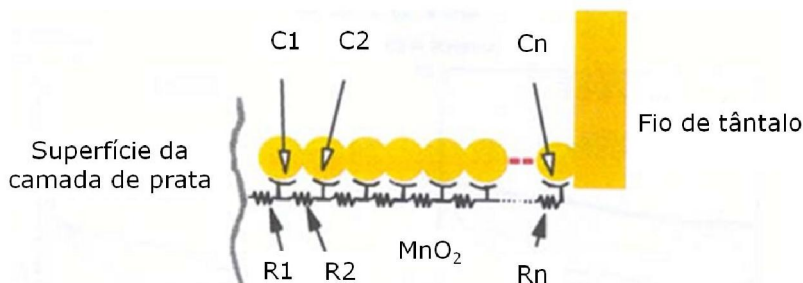


Figura 3.35 Esquema representativo da “malha-RC” de um condensador de tântalo com dióxido de manganês [90].

Os elementos, localizados próximo da superfície de contacto de prata, estão ligados aos terminais, por um caminho curto de baixa resistência. Os mais afastados da superfície de contacto de prata são ligados aos terminais, por um caminho mais longo e de elevada resistividade.

Mais uma vez, e considerando o que vimos ao longo deste capítulo, verificamos que são vários os parâmetros que podem influenciar o desempenho final de um condensador.

A realização do nosso trabalho, baseou-se na introdução de dois novos materiais no processo de produção dos condensadores de tântalo: pó de tântalo de elevado CV e surfactante.

Interessa-nos, sobretudo, melhorar a cobertura com dióxido de manganês, mas não podemos descurar parâmetros como o LC e o ESR. Com a introdução de pó de elevado CV, temos que ter especial atenção à formação do dielétrico, pois os condensadores produzidos com pó de elevado CV, atualmente em desenvolvimento, possuem uma energia interna que é suficientemente elevada para iniciar esta reação de ignição sem que seja fornecida corrente adicional [88].

Com a adição do surfactante ao nitrato de manganês, temos que garantir que formamos camadas de dióxido de manganês, com as mesmas propriedades que as formadas pelo processo normal, já otimizado.

3.7. ESTADO DA ARTE

Existem muito poucas referências relacionadas com o desenvolvimento deste tipo de condensadores, uma vez que é realizado, quase exclusivamente, pelas próprias empresas que os produzem e estão sujeitos a sigilo profissional. Por esta razão, é um pouco difícil saber, com exatidão, qual o estado da arte atual.

Como já referimos, o primeiro condensador de tântalo desenvolvido remonta à década de 30 do século XX [91]. Consistia em folhas de tântalo metálicas, enroladas, separadas por um material isolante (figura 3.36), com uma estrutura muito semelhante à dos condensadores de alumínio. Apresentavam uma grande desvantagem, pois as folhas de tântalo tinham um custo bem mais elevado que as de alumínio, levando estes condensadores ao fracasso, ao fim de alguns anos.

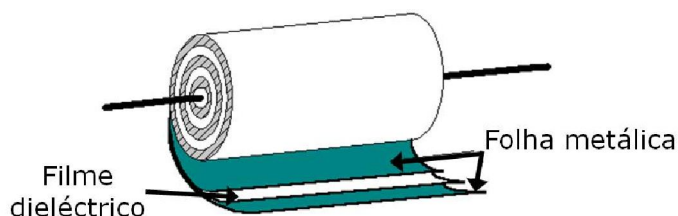


Figura 3.36 Condensador de tântalo em folha [92].

Na década de 50 do século XX, os laboratórios Bell desenvolveram o primeiro condensador de tântalo com dióxido de manganês. Era formado por pequenos grãos de tântalo ligados entre si, que funcionava como ânodo. O material dielétrico era o pentóxido de tântalo, crescido electroliticamente a partir dos grãos de tântalo. Como cátodo, foi utilizado o dióxido de manganês. [9, 91].

Desde então, a estrutura destes dispositivos não sofreu grandes alterações (figura 3.37).

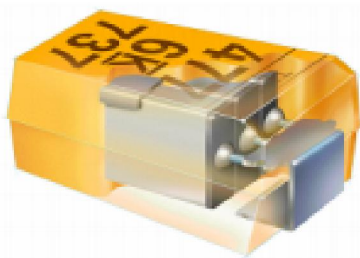


Figura 3.37 Estrutura atual de um condensador de tântalo e dióxido de manganês [89].

O mesmo não se pode afirmar relativamente aos materiais que o constituem e aos processos utilizados no seu fabrico [93, 94, 95].

São sobretudo as empresas produtoras de condensadores de tântalo e do pó para formação dos ânodos quem tem procurado os maiores desenvolvimentos neste campo. As principais linhas de investigação estão relacionadas com os seguintes objetivos:

1. Obter um condensador com maior eficiência volumétrica – maior capacidade por unidade de volume, levando também à miniaturização dos condensadores. Para atingir este objetivo, têm desenvolvido pó com partículas cada vez mais pequenas, com áreas superficiais mais elevadas. Atualmente, já existe no mercado pó de tântalo com área superficial específica superior a 4,5 m²/g [96, 97].

2. Substituir o pó de tântalo por pó de nióbio, para minimizar os custos de produção, uma vez que o nióbio, atualmente, é mais barato do que o tântalo.

Os condensadores de nióbio podem ser uma alternativa aos de tântalo, devido à sua elevada fiabilidade, disponibilidade e baixo custo [98]. Podem também oferecer uma maior capacidade por unidade de volume.

Sabendo que a capacidade pode ser determinada pela expressão $C = \epsilon\epsilon_0(A/d)$, podemos obter uma capacidade específica mais elevada se substituirmos o tântalo (que possui $\epsilon_{Ta2O5} = 27$) por um material com uma constante dielétrica mais elevada, como é o caso do nióbio com $\epsilon_{Nb2O5} = 41$ [99].

3. Produzir condensadores com baixa ESR. Têm-se desenvolvido vários estudos na otimização dos parâmetros da pirólise do nitrato de manganês para baixar a ESR dos condensadores [41].

Outra alternativa, é a substituição do dióxido de manganês por um polímero condutor. Devido ao facto de os polímeros utilizados terem uma condutividade elétrica muito mais elevada que o dióxido de manganês, consegue-se obter um condensador com uma ESR inferior a 10 mΩ [100].

4. Melhorar a cobertura. Com a introdução de pó com menor granulometria, tornou-se mais difícil a impregnação dos ânodos com nitrato de manganês, para a formação da camada semicondutora. As empresas de produção têm tentado melhorar a impregnação. A adição de aditivos ao nitrato de manganês e o recurso a novas técnicas durante o processo de impregnação têm sido estudados [101].

5. Otimizar o processo de formação da camada de contacto (grafite e prata), conduz também a uma diminuição do valor de ESR [102].

6. Melhorar o encapsulamento dos condensadores, para possibilitar a diminuição da ESR e do volume do condensador [103].

Nos últimos anos, muitos estudos se têm realizado com o dióxido de manganês, com vista à sua utilização em electrónica (sobretudo em condensadores de tântalo e supercondensadores). Inúmeros métodos têm sido desenvolvidos na síntese do dióxido de manganês, que permitiram a obtenção de materiais com diferentes morfologias, incluindo os filmes finos, nanofios, “nanorod”, nanotubos, nanopartículas, entre outras estruturas [104].

As grandes tendências do mercado, atualmente, são a produção de condensadores de montagem superficial, com baixo valor de ESR, elevadas fiabilidade e eficiência volumétrica ao mais baixo custo possível. As principais áreas de investigação são:

- Condensadores de tântalo e dióxido de manganês, produzidos com pó com partículas mais pequenas (com área superficial cada vez mais elevada), capazes de oferecer uma maior eficiência volumétrica;
- Condensadores de tântalo com cátodo polimérico, capazes de oferecer baixos valores de ESR;
- Condensadores de nióbio e dióxido de manganês, capazes de oferecer maior fiabilidade, em simultâneo com maior eficiência volumétrica.

3.8. BIBLIOGRAFIA

- [1] “**Capacitors Data Book 2005**”, Nec/Tokin, pp. 16, 2005, disponível em https://www.nec-tokin.com/english/guide/cap/pdf/technical_literature.pdf, acedido em Julho de 2011.
- [2] R. L. Taylor, H. E. Haring, “**A Metal-Semiconductor Capacitor**”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, issue 11, pp. 611-613 (1956).
- [3] D. Dias, “**Electrolytic Tantalum Capacitors with Low Equivalent Series Resistance**”, Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2008, p. 29-30, 48-49, 65-66, 98-101.
- [4] Y. Freeman, P. Lessner, E. Dichey, J. Li, J. Koenitzer, L. Mann, Q. Chen, T. Kinard, J.Qazi, “**Low Voltage CV Loss in Tantalum Capacitors**”, CARTS USA 2010 – 30th Annual Capacitor and Resistor Technology Symposium, 2010.
- [5] Y. Freeman, “**Progress in High CV Ta Capacitors**”, CARST USA 2005 – 25th Annual Capacitor and Resistor Technology Symposium, 2005, pp. 232-238.
- [6] J. Petržilek, T. Zednicek, M. Uher, I. Horacek, J. Tomasko, L. Djebara, “**Next generation of high voltage, low ESR tantalum conductive polymer capacitors**”, CARTS Europe 2010 – 23th Annual Passive Components Conference, 2010, Germany.
- [7] <http://www.radio-electronics.com/info/data/capacitor/tantalum-capacitor.php>, acedido em Julho de 2011.
- [8] G. Gonçalves, “**Utilização de Polímeros Condutores em Condensadores de Tântalo**”, Relatório da Cadeira de Projeto e Estágio, da Licenciatura em Engenharia dos Materiais, FCT-UNL, 2006, p. 20, 21, 22.
- [9] H. Holland, “**What is a Capacitor? Capacitor in General, Ceramic Capacitors, Tantalum Capacitors**”, Kemet Electronic Corporation, 1997.
- [10] [http://pt.wikipedia.org/wiki/T%C3%A2ntalo_\(elemento_qu%C3%ADmico\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/T%C3%A2ntalo_(elemento_qu%C3%ADmico)), acedido em Janeiro de 2010.
- [11] <http://www.proactiveinvestors.co.uk/sponsors/9188/ram-resources-9188.html>, acedido em Julho de 2011.
- [12] http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6416-estrutura-cbica-de-corpo-centrado-ccc, acedido em Julho de 2011.
- [13] Z. Zhu, C. Cheng, “**Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review**”, *Hydrometallurgy*, vol. 107, 2011, pp. 1-12.

- [14] <http://www.cabot-corp.com>, acedido em Julho de 2011.
- [15] <http://www.hcstarck.com>, acedido em Julho de 2011.
- [16] http://www.tjskl.org.cn/suppliers/czbbcc9/h-ningxia_orient_tantalum_industry_co_ltd.html, acedido em Julho de 2011.
- [17] <http://www.niotan.com/>, acedido em Julho de 2011.
- [18] V.M. Orlov, V.N. Kolosov, T. Y. Prokhorova, M.N. Miroshnichenko, V.V. Sukhorukov, V.P. Maslov, **"Production of Tantalum Capacitor Powders with a Large Specific Surface Area"**, *Inorganic Technology*, vol 8, nº2, 2007, pp. 62-65.
- [19] M. Baba, R. Suzuki, **"Dielectric properties of Tantalum powder with Broccoli-like morphology"**, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 392, issue 1-2, 2005, pp. 225-230.
- [20] S. Cho, G. Shim, J. Park, J. Kim, I. Bae, J. Yoon, S. Jeong, **"Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process"**, *Metals and Materials International*, vol. 12, nº1, 2006, pp. 51-56.
- [21] G. Li, **"Electrochemical Reduction of Tantalum in Molten NaCl-KCl-K₂TaF₇"**, *Transactions of NFSoc*, vol. 2, issue 3, 1992, pp. 64-68.
- [22] J. Yoon, B. Kim, **"Characteristics and Production of Tantalum Powders for solid-electrolyte capacitors"**, *Journal of Power Sources*, vol. 164, Issue 2, 2007, pp. 959-963.
- [23] R. Pinto, **"Estudo sobre a impregnação de corpos porosos de tântalo com nitrato de manganês – Análise da influência do uso de surfactantes no factor de cobertura"**, Relatório da Cadeira Projecto e Estágio, da Licenciatura em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2006, p. 8.
- [24] http://www.hcstarck.com/en/home/development/refractory_metals.html, acedido em 2011.
- [25] R. Matsuoka, J. Koenitzer, T. Izumi, L. Mann, **"A new Era for High CV/g Ta Powders"**, Carts Europe 2008 – 22th Annual Passive Components Conference, 2008, Finlandia.
- [26] W. Millman, D. Huntington, **"Tantalum Capacitors Bring Micro-Miniaturisation to Electronic Devices"**, *Carts Europe 2006: 20th Annual Passive Components Conference*, 2006.
- [27] H. Haas, **"Magnesium Vapor reduced Tantalum powder with very high Capacitances"**, *CARST Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference*, pp. 5-8, 2004.
- [28] <http://www.tagsup.com/tag/Tantalum+pentoxide>, acedido em Junho de 2011.
- [29] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tantalum_pentoxide3D_balls.gif, acedido em Junho de 2011.
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/Tantalum_pentoxide, acedido em Junho de 2011.
- [31] Y. Freeman, A. Gladkikh, **"Effect of Thermal Oxide on the Crystallization of the Anodic Ta₂O₅ Film"**, *Journal of Electronic Material*, vol. 30 nº8, 2001, pp. 931-936.
- [32] Y. Freeman, A. Gladkikh, M. Karpovski, A. Polevski, **"Effect of Dissolved Oxygen on Thermal Oxidation in Ta₂O₅/Ta sandwiches"**, *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, nº 9, 1998, pp. 1034 – 1037.
- [33] Y. Freeman, **"Effects of Thermal Oxide of Ta on Anodic Oxide of Ta"**, *Carts Europe 2006: 20th Annual Passive Components Conference*, 2006.
- [34] L. Simkins, M. Albarelli, K. Doyle, B. Cox, **"Tantalum Powders for High Voltage Applications II"**, *CARTS USA 2004: 24th Annual Capacitor and Resistor Technology Symposium*, pp.47-54.

- [35] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Mashed, H. Habazaki, K. Shimizu, "Anodic film growth on tantalum in diluted phosphoric acid solution at 20 and 85°C", *Electrochimica Acta*, vol. 47, 2002, pp. 2761-2767.
- [36] J. Randall, W. Bernard, R. Wikinson, "A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on tantalum and niobium", *Electrochimica Acta*, vol. 10, 1965, pp. 183-201.
- [37] Y. Chabre, J. Pannetier, "Structural and Electrochemical Properties of the proton/ γ - MnO_2 System", *Prog. Solid St. Chem.*, vol. 23, 1995, pp. 1-130.
- [38] B. Jeremy, W.D. Scott, "Examining Manganese Dioxide Graphite Connectivity in Alkaline Electrodes", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 154, nº8, 2007, pp. A776-A783.
- [39] F. Jiao, P.G. Bruce, "Mesoporous Crystalline β - MnO_2 - a reversible Positive Electrode for rechargeable Lithium Batteries", *Advances Materials*, vol. 19, Issue 5, 2006, pp. 657-660.
- [40] D. Dias, P.A. Carvalho, A.C. Ferro, W. Lohwasser, " MnO_2 counter-electrode structure in Ta capacitors: A TEM Study", *Acta Materialia*, vol. 53, issue 17, 2005, pp. 4723-4732.
- [41] D. Dias, P.A. Carvalho, W. Lohwasser, A.C. Ferro, "On the performance of pyrolytic MnO_2 /tantalum capacitor: Columnar vs. nanocrystalline cathodic layers", *Acta Materialia*, vol. 55, issue 11, 2007, pp. 3757-3763.
- [42] F. Jiangang, H. Zhangxing, W. Hui, L. Wei, G. Chao, "Preparation of chemical manganese dioxide from manganese sulfate", *Mining Science and Technology*, 20, 2010, pp. 877-881.
- [43] Y. Li, H. Xie, J. Wang, L. Chen, "Preparation and electrochemical performances of α - MnO_2 nanorod for supercapacitor", *Materials Letters*, vol. 65, 2011, pp. 403-405.
- [44] <http://62.15.226.148/fot/2007/09/16/5971879.jpg>, acedido em Janeiro de 2010.
- [45] A.J.B. Dutra, I.C.F. Almeida, "Efeito da densidade de corrente e temperatura na área superficial do dióxido de manganês electrolítico", *Revista Matéria*, vol. 1, nº1, 2006, pp. 60-69.
- [46] C. Haung, W. Shu, H. Wu, H. Shy, S. Wei, "Effect of Ammonium Nitrate on the Conductivity of Pyrolytic Manganese Dioxide", *Tamkang Journal of Science and Engineering*, vol. 11, nº 4, 2008, pp. 325-330.
- [47] http://physicaplus.org.il/zope/home/en/1202656844/plastic_electricity_en, acedido em Julho de 2011.
- [48] W. Dose, S. Donne, "Manganese Dioxide Structural effects on its thermal decomposition", *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, issue 15, 2011, pp. 1169-1177.
- [49] J. N. Broughton, M. J. Brett, "Variations in MnO_2 electrodeposition for electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 50, issue 24, 2005, pp. 4814-4819.
- [50] R. N. Reddy, R. G. Reddy, "Sol-gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 124, issue 1, 2003, pp. 330-337.
- [51] Y. Luo, "Preparation of MnO_2 nanoparticles by directly mixing potassium permanganate and polyelectrolyte aqueous solutions", *Materials Letters*, vol. 61, 2007, pp. 1893-1895.
- [52] A. Bystrom, "The Crystal Structure of Ramsdellite, on Orthorhombic Modification of MnO_2 ", *Acta Chem. Scand.*, vol. 3, 1949, pp. 163-173.
- [53] L. Hill, A. Verbaere, "On the Structural defects in synthetic γ - MnO_2 ", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2004, pp. 4706-4723.

- [54] Y. Muraoka, H. Chiba, T. Atou, M. Kikuchi, K. Hiraga, Y. Syono, S. Sugiyama, S. Yamamoto, J. Grenier, **"Preparation of α -MnO₂ with an open Tunnel"**, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, Issue 1, 1999, pp. 136-142.
- [55] P. Pretorius, P. Linder, **"The absorption characteristics of δ -manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the absorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺"**, *Applied Geochemistry*, vol. 16, 2001, pp. 1067-1082.
- [56] J. Hunter, **"Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂"**, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, 1981, pp.142-147.
- [57] T.J.W. Bruijin, W.A. De Jong, P.J. van Den Berg, **"Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 1. Mechanism"**, *Thermochimica Acta*, vol. 45, 1982, pp. 265-278.
- [58] P.M. De Wolff, J.W. Visser, R. Giovanoli, R. Brutsch, **" ϵ -Mangandioxide"**, *Chimica*, vol. 7, 1978, pp. 257.
- [59] A. Devaraj, N. Munichandraiah, **"Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical Capacitance Properties"**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, 2008, pp. 4406-4417.
- [60] C. Poinsignon, E. Djurado, H. Klein, P. Strobel, F. Thomas, **"Electrochemical and surface properties of nanocrystalline β -MnO₂ in aqueous electrolyte"**, *Electrochimica Acta*, vol. 51, 2006, pp. 3076-3085.
- [61] <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st3.html>, acedido em Julho de 2011.
- [62] L. Hill, A. Verbaere, D. Guyomard, **"MnO₂ (α -, β -, γ -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: characterization, morphology, and lithium insertion behavior"**, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, 2003, pp. 226-231.
- [63] J. Hill, V. Freeman, M. Rossouw, **"Understanding γ - MnO₂ by molecular modeling"**, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2004, pp. 165-175.
- [64] T. Sayle, C. Catlow, R. Maphanga, P. Ngoepe, D. Sayle, **"Generating MnO₂ Nanoparticles using simulated Amorphization and Recrystallization"**, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, 2005, pp. 12828-12837.
- [65] W. Bowden, C.P. Grey, S. Hackney, F. Wang, Y. Paik, N. Iltchev, R. Sirotna, **"Lithiation of ramsdellite-pyrolusite MnO₂; NMR, XRD, TEM and electrochemical investigation of the discharge mechanism"**, *Journal of Power Sources*, vol. 153, issue 2, 2006, pp. 265-273.
- [66] <http://www.accessscience.com/popup.aspx?figID=801360FG0050&id=801360&name=figure>, acedido em Julho de 2011.
- [67] R. Renuka, S. Ramamurthy, **"Na investigation on layered birnessite type manganese oxides for battery applications"**, *Journal of Power Sources*, vol. 87, 2000, pp. 144-152.
- [68] Y. Youssef, B.S. Farag, **"On the semiconductor and dielectric properties of pyrolusite"**, *Physica*, vol. 31, issue 5, 1965, pp. 706-708.
- [69] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby, **"A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂"**, *Analytica Chimica Acta*, vol. 648, Issue 2, 2009, pp. 235-239.
- [70] T.J.W. Bruijin, W.A. De Jong, P.J. van Den Berg, **"Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 2. Heats of reactions"**, *Thermochimica Acta*, vol. 45, 1982, pp. 279-292.

- [71] T.J.W. Bruijin, W.A. De Jong, P.J. van Den Berg, "**Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 3. Isothermal Kinetics**", *Thermichimica Acta*, vol. 45, 1982, pp. 293-303.
- [72] T.J.W. Bruijin, W.A. De Jong, P.J. van Den Berg, "**Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 4. Non-Isothermal Kinetics**", *Thermichimica Acta*, vol. 45, 1982, pp. 305-314.
- [73] A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, G.A.M. Hussein, "**Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compound**", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 34, 1995, pp. 265-278.
- [74] J. Pelovski, O. Matova, S. Shoumkov, "**Thermal decomposition of aqueous solutions of manganese (II) nitrate**", *Thermoquimica Acta*, vol. 196, 1992, pp-503.
- [75] A. Paskaleva, E. Atanassova, N. Novkovski, M. Pecovska-Gjorgjevich, "**Conduction mechanisms in thin RF sputtered Ta₂O₅ films on Si and their dependence on O₂ annealing**", *Proc. MIEL 2002*, vol. 2, pp. 755-758.
- [76] T. Remmel, R. Ramprasad J. Walls, "**Leakage behavior and reliability assessment of tantalum oxide dielectric MIM capacitors**", *Reliability Physics Symposium Proceedings, 2003*, IEEE International, pp. 277-281.
- [77] V. Martinez, C. Besset, F. Monsieur, L. Montès, G. Ghibaudo, "**Modified space-charge limited conduction in tantalum pentoxide MIM capacitors**", *Microelectronic Engineering*, vol. 84 2007, pp. 2310-2313.
- [78] J. Sikula, J. Pavelka, V. Sedlakova, J. Hlavka, "**Tantalum Capacitor as a Metal-Insulator-Semiconductor Structure**", disponível em www.kyocera.co.jp/prdct/electro/pdf/technical/cap_mis00.pdf, acedido em Junho de 2011.
- [79] T. Zednicek, I. Horacek, W. Millman, C. Reynolds, "**Next generation Low ESR MnO₂ Capacitors**", AVX Corporation Technical Paper, 2001, www.AVX.com, acedido em Janeiro de 2007.
- [80] S. M. Sze, "**Physics of Semiconductors Devices**", 2nd ed., Wiley Interscience Publication, 1981, pp. 250, 365.
- [81] P. Vasina, T. Zednicek, J. Sikula, J. Pavelka, "**Failure modes of tantalum capacitors made by different Technologies**", *Microelectronics Reliability*, vol. 42, 2002, pp. 849-854.
- [82] http://en.wikipedia.org/wiki/Poole%E2%80%93Frenkel_effect, acedido em Agosto de 2011.
- [83] http://pt.wikipedia.org/wiki/Barreira_de_Coulomb, acedido em Agosto de 2011.
- [84] J. Simmons, "**Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems**", *Physical Review*, Vol. 155, nº3, 1967, pp. 657-660.
- [85] <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-5.html>, acedido em Agosto de 2011
- [86] Y. Pozdeev- Freeman, Y. Rozenberg, A. Gladkikh, M. Karpovski, A. Palevski, "**Critical oxygen content in porous anodes of solid tantalum capacitors**", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 9, nº4, 1998 pp. 309-311.
- [87] A. Nishino, "**Capacitors: operating principles, current market and technical trends**", *Journal of Power Sources*, vol. 60, 1996, pp. 137-147.
- [88] J. D. Prymak, M. Prevallet, "**Scintillation Testing of Solid Electrolytic Capacitors**", *CARTS USA 2006 - 26th Annual Capacitor and Resistor Technology Symposium*, pp. 395-406.

- [89] J. Moore, J. Prymak, "**Tantalum Capacitors – Challenges and Developments**", TIC Conference, 2003, Portugal.
- [90] J.D. Prymak, "**Conductive Polymer Cathodes – The latest Step in Declining ESR in Tantalum Capacitors**", *Conference Proceedings 15th Annual Applied Power Electronics Conference*, vol. 2, 2000, pp. 661.
- [91] "**Passive Electronic Components, Lecture 7**", Vishay, www.vishay.com, acedido em Janeiro de 2007.
- [92] http://www.electronics-tutorials.ws/capacitor/cap_2.html, acedido em Janeiro de 2011.
- [93] J. Gerblinger, G. Winkler, M. Brenner, "**Lowest and Stable ESR Values of Tantalum Capacitors with Improved Standard Technologies**", CARTS Europe 1999: 13th European Passive Components Conference, 1999.
- [94] G. Dreezen, E. Deckx, S. Cheng, G. Luyckx, "**Carbon and Silver Coatings for Solid Tantalum Capacitors ESR Reduction by Material and Process Optimization**", CARTS Europe 2000: 14th European Passive Components Conference, 2000.
- [95] R. Hahn, B. Melody, "**Process for Producing Low ESR Solid Tantalum Capacitors**", Carts USA 1998: 18th Annual Capacitor and Resistor Technology Symposium, 1998.
- [96] H. Haas, C. Schnitter, N. Sato, H. Karabulut, Y. Fujimori, O. Thomas, "**Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders**", CARTS Europe 2008: 22th Annual Passive Components Conference, 2008, Finland.
- [97] I. Horacek, T. Zednicek, S. Zednicek, T. Karnik, J. Petržilek, P. Jaciisko, P. Gregorova, "**High CV Tantalum Capacitors – Challenges and Limitations**", CARTS Europe 2008: 22th Annual Passive Components Conference, 2008, Finland.
- [98] S. Luidold, H. Antrekowitsch, R. Ressel, "**Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of niobium oxides in a cyclone reactor**", *International Journal of refractory metals & Hard Materials*, vol. 25, 2007, pp. 423-432.
- [99] H. Stoemer, A. Weber, V. Fischer, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, "**Anodically formed oxide films on niobium: Microstructural and electrical properties**", *Journal of European Ceramic Society*, vol. 29, 2009, pp. 1743-1753.
- [100] J. Paulsen, E. Reed, J. Kelly, "**Reliability of Tantalum Polymer Capacitors**", CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference, 2004, França, pp. 33-39.
- [101] A. Pimentel, E. Fortunato, R. Monteiro, C. Mota-Caetano, "**The influence of electrowetting and surfactants on MnO₂ coverage and in electrical properties of Ta capacitors with high CV powders**", CARTS Europe 2008: 22th Annual Passive Components Conference, 2008, Finland.
- [102] M. Sica, "**The Next Generation of Carbon and Silver ink Systems for Low ESR Polymer Tantalum Capacitors**", CARTS Europe 2008: 22th Annual Passive Components Conference, 2008, Finland.
- [103] R. Hahn, K. Pritchard, "**Strategies for Manufacturing Ultra Low ESR Ta Capacitors**", CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference, 2004, pp. 166-172.
- [104] H. Cui, H. Huang, M. Fu, B. Yuan, W. Pearl, "**Facile synthesis and catalytic properties of single crystalline β -MnO₂ nanorods**", *Catalysis Communications*, vol. 12, 2011, pp. 1339-1343.

Capítulo 4.

Processo de fabrico

- O Progresso começa com a convicção de que o que é necessário é possível -

*Norman Cousins - Político e jornalista Norte Americano
(1915 - 1990)*

Capítulo 4. PROCESSO DE FABRICO

Neste capítulo, descrevemos todo processo de fabrico de um condensador de tântalo e dióxido manganês, utilizando como referência a fábrica da Kemet que o produz na íntegra, desde a receção do pó até ao enfitamento, procurando continuamente uma melhoria de qualidade e uma redução de custos, para dar resposta às necessidades do mercado mundial.

Cada condensador é construído com uma sequência hierárquica, camada por camada, desde a formação do ânodo poroso com pó de tântalo, que é prensado e depois sinterizado, passando pela formação da camada dielétrica (o pentóxido de tântalo) e pela formação do semiconductor (o dióxido de manganês), até à formação das camadas mais externas de contacto (formadas por grafite e prata) e o seu encapsulamento com resina epoxídica (figura 4.1).

Todas as etapas têm de ser executadas conforme o procedimento, para não comprometer o resultado final desejado.

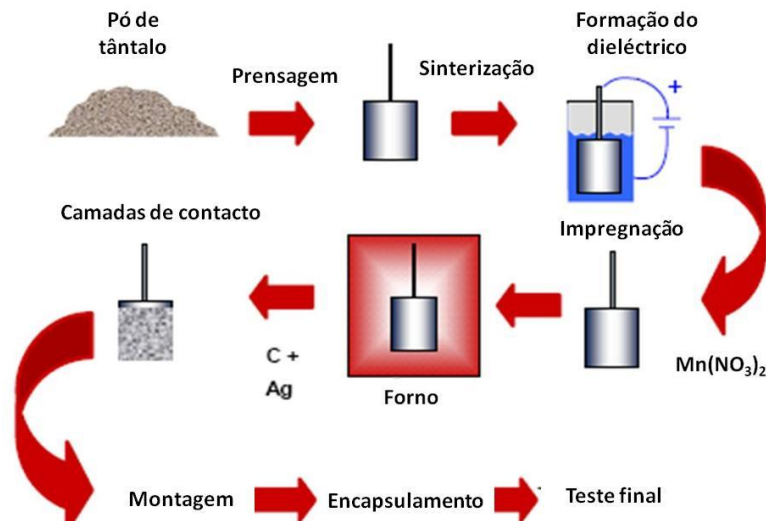


Figura 4.1 Esquema resumido do processo de fabrico de um condensador de tântalo com dióxido de manganês.

A fotografia da figura 4.2 mostra um condensador de tântalo de montagem superficial (produzido pela Kemet) e a sua representação esquemática. Estes condensadores são rejeitados se tiverem oscilações superiores a 10 ou 20% na capacidade pretendida (dependendo da tolerância dos parâmetros elétricos).

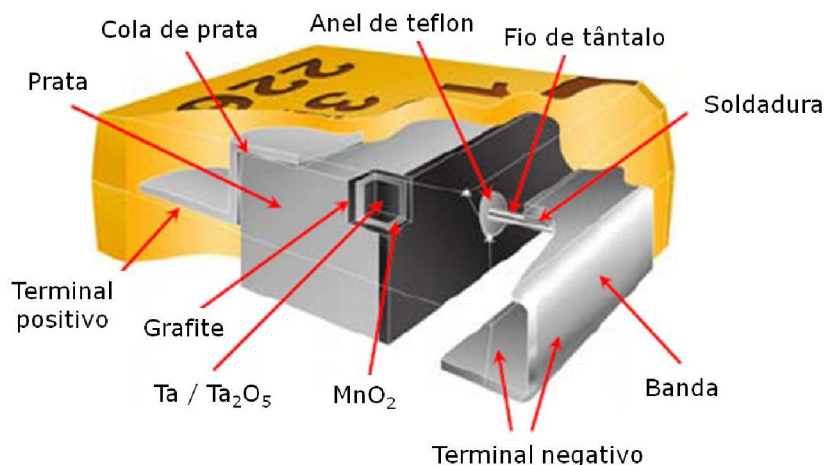


Figura 4.2 Representação esquemática de um condensador de tântalo de montagem superficial, produzido pela Kemet.

4.1. PÓ DE TÂNTALO – PRENSAGEM E SINTERIZAÇÃO

Todos os ânodos utilizados na fábrica em Évora, para produção de condensadores, são prensados pela Kemet.

O pó de tântalo, antes de ser prensado, tem de ser devidamente preparado (figura 4.3). É misturado com um ligante (cânfora) e um solvente, que funcionam como aglomerante das partículas de pó e como lubrificante, para evitar a adesão das partículas aos punções e matrizes das máquinas de prensagem.



Figura 4.3. Fotografia de uma tina com pó de tântalo [1].

Dependendo do tipo de condensador que se pretende (capacidade e tensão), existem diferentes tipos de pó, com diferentes granulometrias e percentagens de impurezas, possíveis de serem utilizados.

Pelas micrografias obtidas por SEM, de pó com diferentes características, observamos que as partículas de tântalo não são circulares, apresentando uma forma de flocos, não homogêneos (figura 4.4).

Os ânodos são prensados, junto com o fio de tântalo, com uma densidade após prensagem que pode variar entre 4 e 10 gcm⁻³, dependendo do tipo de pó usado, do tamanho de ânodo desejado e da capacidade alvo do condensador.

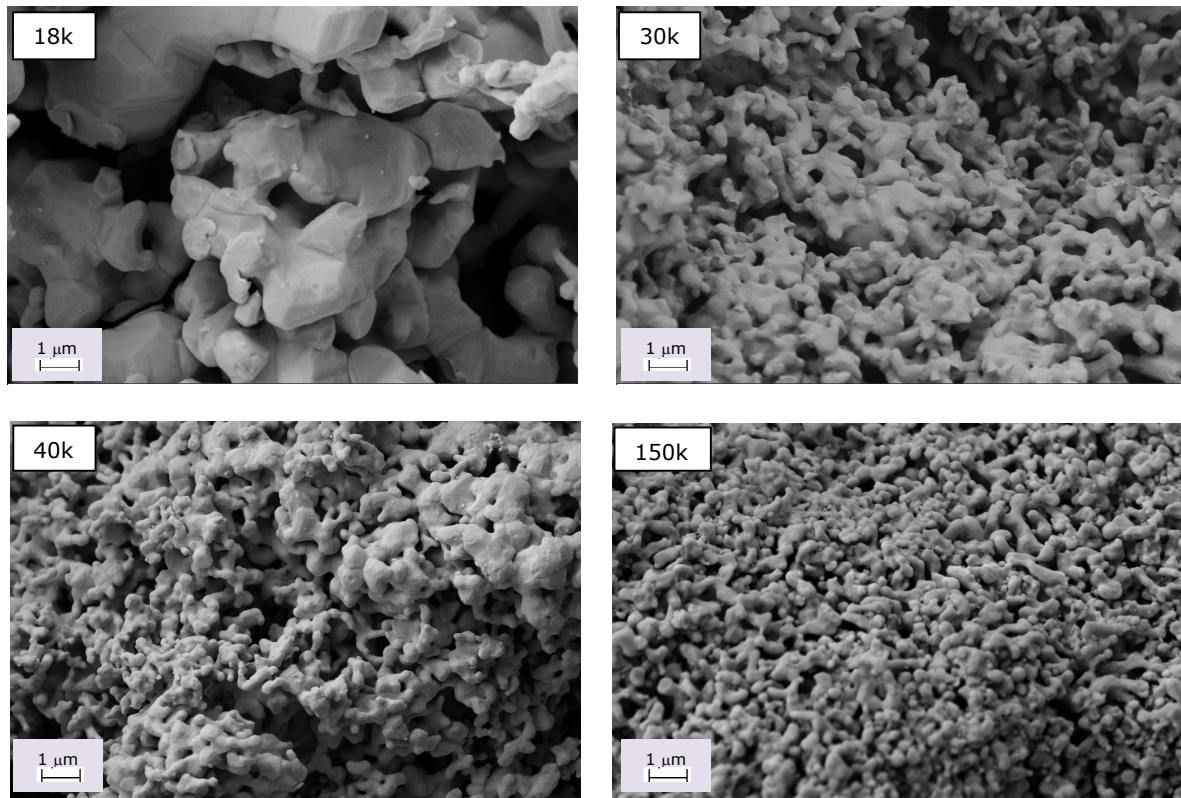


Figura 4.4 Micrografias obtidas por SEM de pó com diferentes granulometrias.

Na figura 4.5, temos o esquema do mecanismo de prensagem de um ânodo de tântalo.

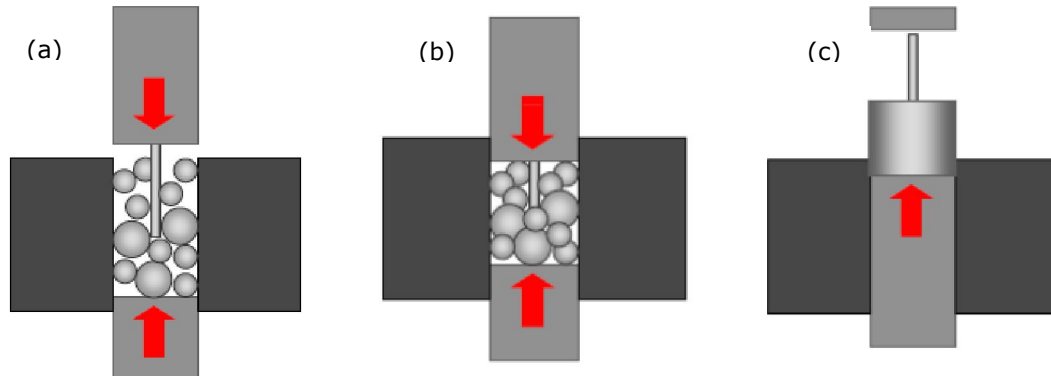


Figura 4.5 Esquema da prensagem de um ânodo de tântalo: (a) introdução do pó; (b) prensagem do pó; (c) ânodo prensado [2].

Tem de existir um compromisso entre a densidade de prensagem utilizada, o volume do ânodo e a capacidade pretendida. Se a densidade for demasiado elevada, a contração durante a sinterização pode originar ânodos com áreas superficiais demasiado pequenas. Neste caso, os condensadores apresentariam uma capacidade baixa. Por sua vez, uma densidade demasiado baixa pode originar uma instabilidade mecânica do corpo, que pode degradar-se nas etapas seguintes do processo de fabrico, provocando um maior número de falhas nos condensadores finais.

Após prensagem, os ânodos são sinterizados. A sinterização é realizada em vácuo (cerca de 10^{-7} mbar) para evitar a difusão de oxigénio no metal de tântalo.

Quando presente, o oxigénio fixa-se à superfície do ânodo, formando pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) cristalino (devido às elevadas temperaturas de sinterização, que são superiores à temperatura de cristalização). Este pentóxido de tântalo cristalino é um material condutor que impede a formação do dielétrico amorfo, sendo um dos responsáveis pelas falhas nos testes finais.

A sinterização do pó de tântalo, é realizada a temperaturas compreendidas entre 1000 e 2000 °C, durante aproximadamente 15 minutos. Neste processo ocorre a libertação e evaporação de impurezas (como o fósforo, boro, oxigénio, que poderiam prejudicar as propriedades elétricas do condensador final) e verifica-se a agregação das partículas de pó de tântalo, que formam assim um sólido poroso, resistente mecanicamente (figura 4.6).



Figura 4.6 Esquema da ligação entre as partículas de tântalo ao longo do processo de formação do ânodo [2].

Podemos dizer que o processo de sinterização provoca uma contração dos corpos. A redução do volume origina um aumento da densidade do ânodo. A percentagem de contração, após sinterização, depende do tipo de pó utilizado (granulometria e contaminantes), da densidade da prensagem em verde e da temperatura de sinterização (figura 4.7).

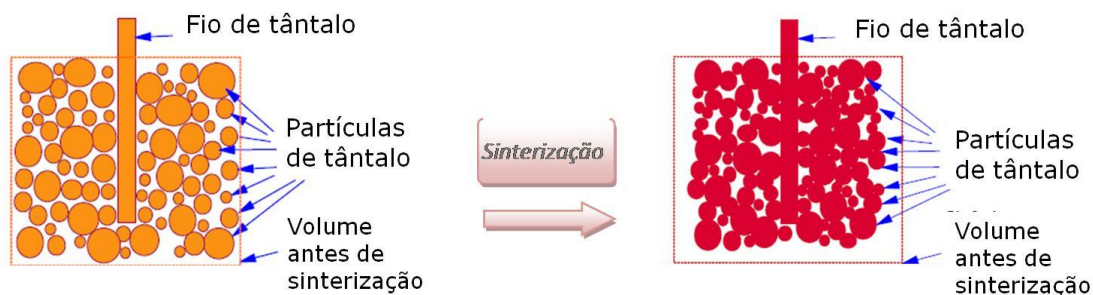


Figura 4.7 Sinterização de um ânodo de tântalo poroso, levando à contracção do corpo e à diminuição do tamanho dos poros.

Na figura 4.8, temos imagens obtidas por SEM de um ânodo produzido com pó de tântalo, antes e após a sinterização.

Após a sinterização, todas as partículas estão eletricamente ligadas ao fio de tântalo, formando uma matriz de tântalo. Esta estrutura tem uma resistência mecânica bastante elevada e também uma elevada razão entre a superfície e o volume.

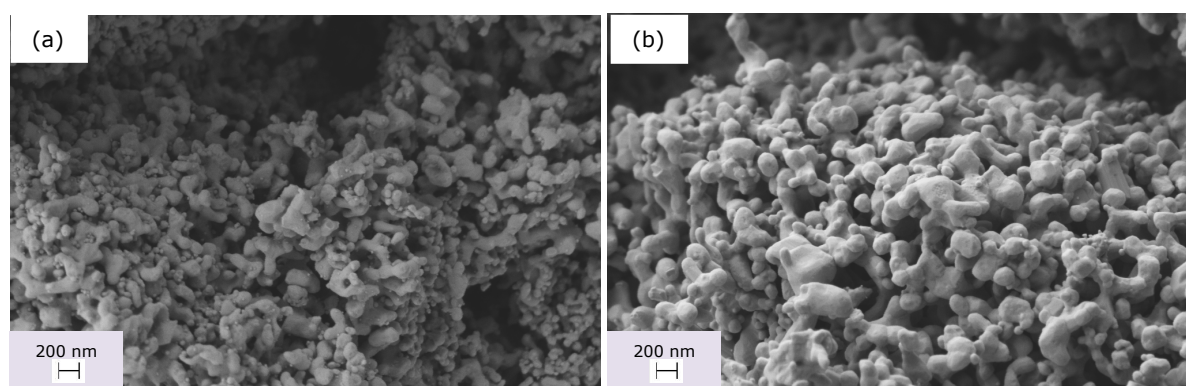


Figura 4.8 Ânodo de tântalo: (a) prensado e não sinterizado; (b) já sinterizado.

4.2. FORMAÇÃO DA CAMADA DIELÉTRICA

Após a prensagem e sinterização do ânodo, e antes de se prosseguir com a formação da camada dielétrica, este tem de ser soldado a uma barra de alumínio, como está ilustrado na figura 4.9, para se poder dar continuidade ao restante processo de fabrico.

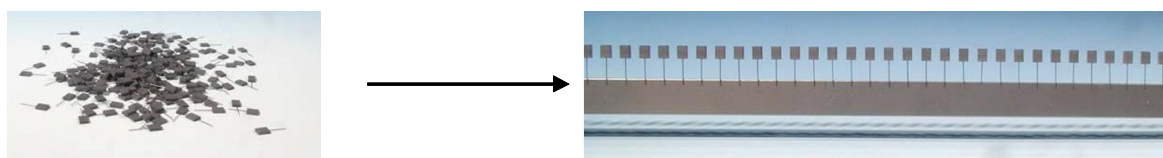


Figura 4.9 Fotografia dos ânodos de tântalo, antes e após a soldadura à barra [3].

A etapa seguinte é a da formação da camada dielétrica, que compreende vários passos: uma primeira formação, para crescer a camada dielétrica, seguida de tratamento térmico e, por fim, uma segunda formação, para efetuar a reparação do dielétrico.

O primeiro passo, na formação do dielétrico, é o crescimento do pentóxido de tântalo. Esta camada é construída por anodização eletroquímica, com aplicação de uma corrente constante.

Como a constante dielétrica relativa do pentóxido de tântalo é relativamente baixa ($\epsilon_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 27$), a espessura do dielétrico formado é reduzida (apenas $1 \mu\text{m}$) [4].

O pentóxido de tântalo é estável, quer química quer eletricamente, resistindo ao stress, a alta tensão (200 kV/mm) [5].

O tântalo pode ser anodizado em quase todo o tipo de eletrólitos, exceto nos ácidos hidrofóbicos fortes [6].

As propriedades do filme anódico dependem fortemente do tipo de eletrólito utilizado, das suas propriedades químicas e do mecanismo de formação. O óxido formado é normalmente amorfo mas, pode verificar-se a incorporação de algumas impurezas, dependendo do eletrólito utilizado. A concentração de impurezas, no filme, aumenta com o aumento da concentração da solução e densidade de corrente. Diminui com o aumento da temperatura [4].

Para fazer crescer a camada dielétrica, os ânodos de tântalo são mergulhados num eletrólito fraco. As soluções, normalmente mais utilizadas, são o ácido fosfórico (H_3PO_4), para condensadores de baixa voltagem (inferior a 35 V), e uma solução com glicol, para condensadores de alta voltagem (superior a 35 V) [7].

Na figura 4.10, apresentamos um esquema de uma montagem utilizada na produção da camada dielétrica de pentóxido de tântalo.

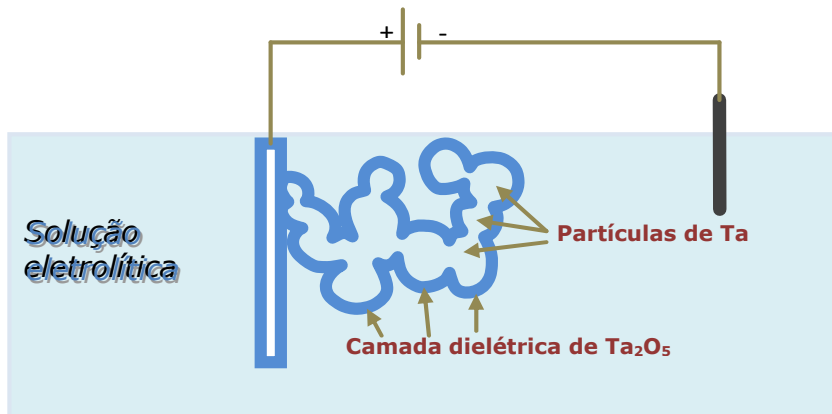


Figura 4.10 Esquema de uma montagem utilizada na produção da camada dielétrica de pentóxido de tântalo.

Os ânodos de baixa voltagem são impregnados numa solução de ácido fosfórico, a uma temperatura de 70 a 85 °C. A estas temperaturas ocorre uma incorporação reduzida de átomos de fosfato, na camada externa do tântalo, levando a um ligeiro aumento de $\epsilon_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 27$ para 30 [4]. Durante a formação do dielétrico, a tensão e a corrente são controladas para formar a camada dielétrica com a espessura pretendida.

O tântalo é um metal e o pentóxido de tântalo amorfo é formado, uniformemente, em toda a superfície dos grãos de tântalo [8]. Na figura 4.11, temos uma micrografia obtida por SEM, de um ânodo de tântalo, com toda a sua superfície coberta pelo dielétrico amorfo. Podemos observar que, nos pontos de fractura, o grão de tântalo está rodeado por uma camada fina de pentóxido de tântalo.

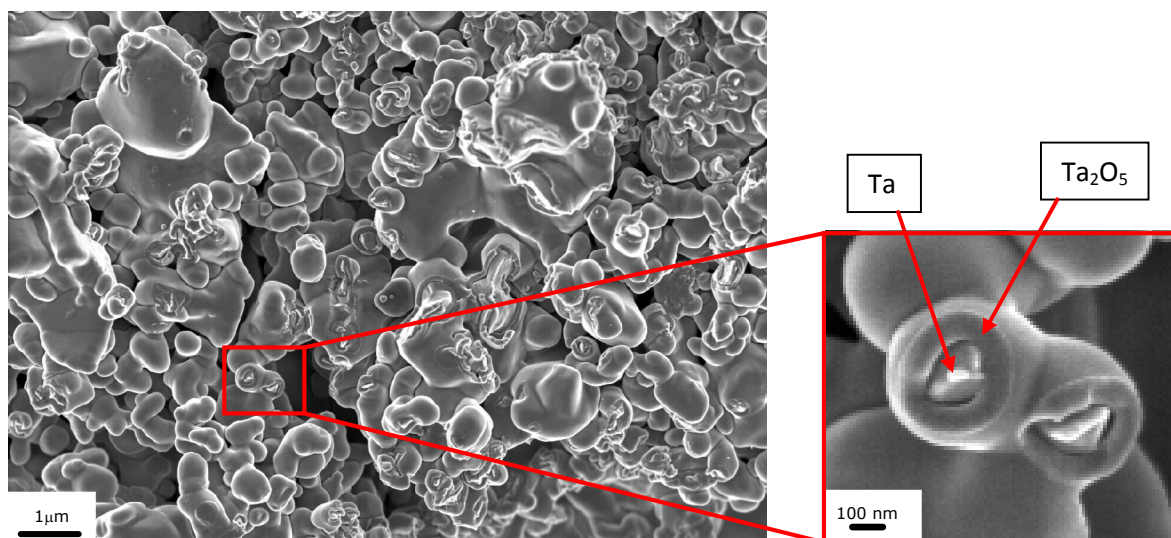


Figura 4.11 Micrografia obtida por SEM de um ânodo de tântalo já com o dielétrico formado.

Como já referimos, a espessura do dielétrico é controlada pela tensão aplicada durante o processo de formação. Inicialmente, durante o tempo T_i , a fonte de corrente é mantida com uma corrente constante, até a

tensão de formação, U_{PF} , ser atingida. A tensão é depois mantida a um valor constante, U_{PF} , para garantir que a espessura correcta de dieléctrico seja formada sobre toda a superfície dos grãos de tântalo. À medida que a espessura aumenta, a corrente de formação, I_{PF} , decai exponencialmente até próximo de zero, indicando que se atingiu a espessura pretendida [8].

A figura 4.12, mostra-nos a curva da corrente e da tensão medidas durante o processo de formação, em que U_{PF} (pela linha a cheio) é a tensão de pré-formação, I_{PF} (linha tracejada) é a corrente de pré-formação, T_i é o tempo inicial até ser atingida a tensão de formação, T_{PF} é o tempo de pré formação até atingir a espessura de dieléctrico pretendida, T_F é o tempo total de formação do dieléctrico.

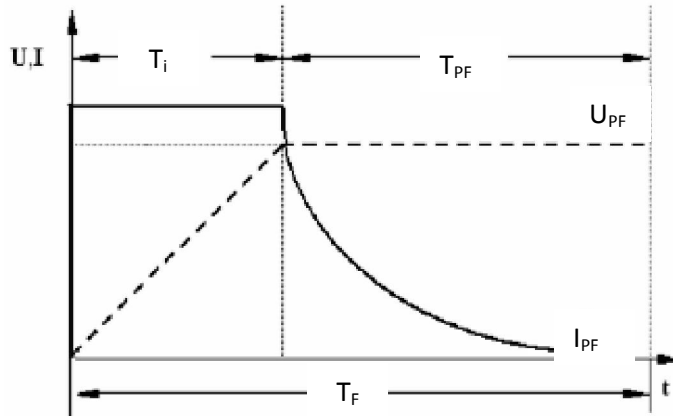
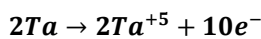


Figura 4.12 Curva típica da corrente e da tensão, medidas durante o processo de formação do dieléctrico, o pentóxido de tântalo [5].

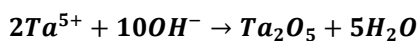
O fluxo de corrente, durante o processo de formação, é a soma das componentes iónica e electrónica. A corrente iónica, que atravessa o ânodo, é responsável pelo crescimento da camada dieléctrica. No fim do tempo de formação, o fluxo de corrente que passa no dieléctrico é maioritariamente electrónico (*LC*, Leakage current) e está confinado a áreas pequenas, na superfície do pentóxido de tântalo [5].

As equações eletroquímicas, que descrevem o processo de anodização, são as seguintes:

No ânodo:

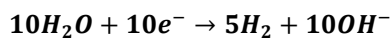


Equação 4.1



Equação 4.2

No cátodo:



Equação 4.3

Como já referimos, o pentóxido de tântalo forma-se à superfície do tântalo, mas também no interior do metal. Para cada unidade de óxido, um terço cresce à superfície e dois terços para o interior da partícula, como esquematizado na figura 4.13.

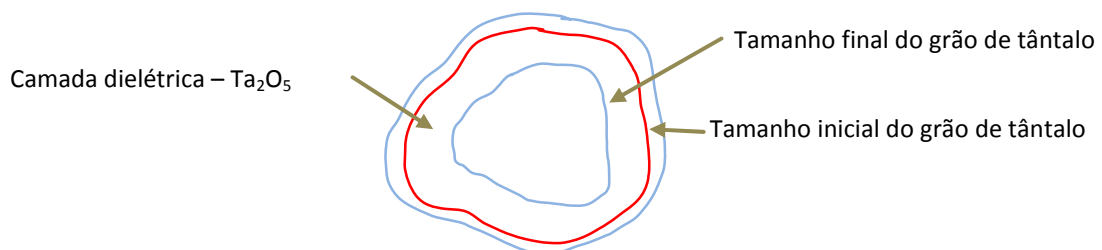


Figura 4.13 Esquema do crescimento do dieléctrico, o pentóxido de tântalo.

A formação do dielétrico, ocorre num eletrólito rico em oxigénio, em contacto com o tântalo e com uma tensão DC aplicada. Quanto maior for a tensão aplicada, maior será a penetração do oxigénio no tântalo e maior será a camada dielétrica formada (mais espessa será).

Na figura 4.14, mostramos um esquema representativo da incorporação de oxigénio no tântalo ao formar a camada dielétrica de pentóxido de tântalo. A migração simultânea de tântalo e oxigénio durante o processo de formação explica a razão pela qual a espessura do tântalo diminui.

Os iões de tântalo e de oxigénio migram através da espessura do filme dielétrico que está a ser formado, para as interfaces óxido/eletrólito e metal/óxido, respectivamente. O filme de pentóxido de tântalo cresce nas duas direções e não apenas para o interior do tântalo [2].

A tensão que promove este efeito é determinada pela tensão de formação que é tipicamente 3 ou 4 vezes a tensão nominal do condensador, para garantir uma boa fiabilidade.

Intrínseca ao dielétrico, existe uma baixa fracção de impurezas, que estão distribuídas por todo o ânodo. Estas impurezas são responsáveis pela corrente de fuga de um condensador. Para uma dada espessura de dielétrico, é possível fazer uma distribuição estatística do valor da corrente de fuga.

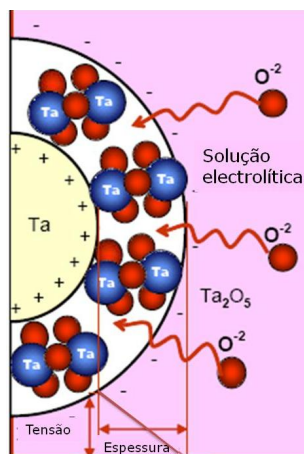


Figura 4.14 Esquema da migração do oxigénio para o interior do tântalo, formando o pentóxido de tântalo [2].

Um condensador com o dobro da capacidade de outro, mas com a mesma tensão, terá o dobro de corrente de fuga. Como o pentóxido de tântalo cresce também para o interior do grão, à medida que cresce irá isolar mais impurezas, se for aumentada a tensão de formação [8]. Este mecanismo pode ser observado na figura 4.15.

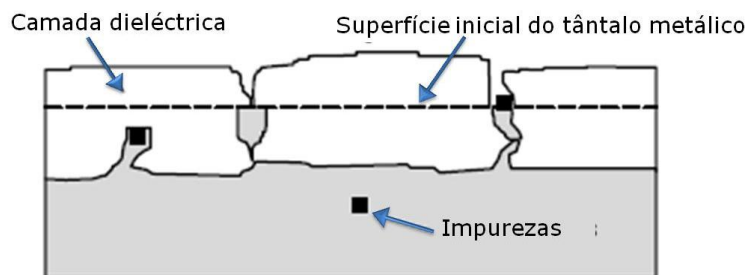


Figura 4.15 Isolamento das impurezas, durante o crescimento da camada dielétrica [9].

Quando se forma o dielétrico, também é formada uma fina camada semicondutora, entre o pentóxido de tântalo e o tântalo metálico. Para que esta camada seja mantida no mínimo, retiramos os ânodos do banho de

formação quando é atingida 90% da tensão de formação final. De seguida, são colocados no forno a uma temperatura compreendida entre 300 e 400 °C. É devido à existência desta região semicondutora que os condensadores são polarizados [8].

Após este tratamento térmico, faz-se uma segunda formação do dieléctrico, com uma tensão mais baixa, para reparar o dieléctrico de possíveis defeitos causados pelas temperaturas elevadas.

Como já referimos, a espessura do dieléctrico é controlada pela tensão aplicada durante a sua formação e depende da temperatura a que se encontra o eletrólito: à temperatura ambiente, a razão de crescimento é de cerca de 16-17 Å/V [4, 9] e a 95 °C é de 20-28 Å/V [10].

Quanto mais espesso é o dieléctrico, menor será a capacidade do condensador. Por esta razão, temos que ter muito cuidado em não o deixar crescer demasiado. Não é possível remover esta camada e ficaríamos assim com um condensador com a capacidade mais baixa que a pretendida.

Mas, o dieléctrico pode crescer pouco, por aplicação de uma tensão mais baixa do que a devida, levando o condensador a ficar com uma capacidade demasiada elevada. Neste caso, é possível voltar a formar o dieléctrico, aplicando uma tensão corrigida, ligeiramente superior.

Após a formação do dieléctrico, é fácil perceber se ele tem a espessura correta. Devido aos padrões de interferência da luz, diferentes espessuras do dieléctrico produzem diferentes planos de difração e a cor na superfície do ânodo é diferente.

Na figura 4.16 temos a gama de cores que é possível obter com os diferentes condensadores e a sua correspondência com a tensão aplicada na formação da camada dielétrica.

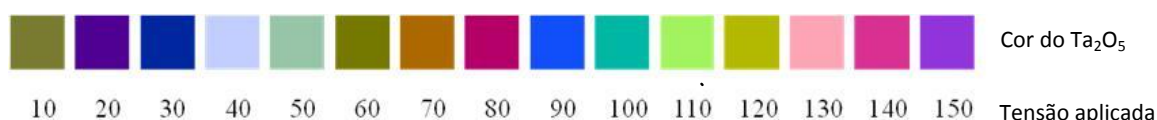


Figura 4.16 Paleta de cores que permite relacionar a cor de um ânodo com a sua espessura e com a sua tensão de pré formação.

Na figura 4.17, exemplificamos com uma fotografia de vários ânodos, com diferentes tamanhos, capacidades e voltagens. É possível verificar a diferente cor que os ânodos possuem.

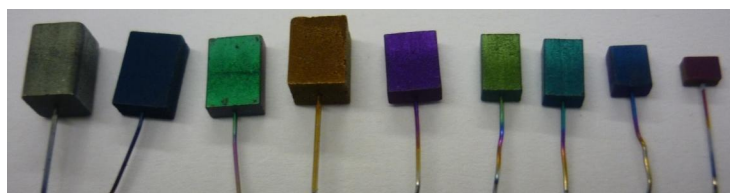


Figura 4.17 Fotografia de ânodos produzidos com diferentes tensões de formação.

Após a formação do dieléctrico, e antes do processo de formação da camada semicondutora, é aplicado um anel de teflon no fio de tântalo (figura 4.18), para evitar o depósito de nitrato de manganês no fio, o que levaria ao aparecimento de “curto-circuitos” e consequentes falhas.

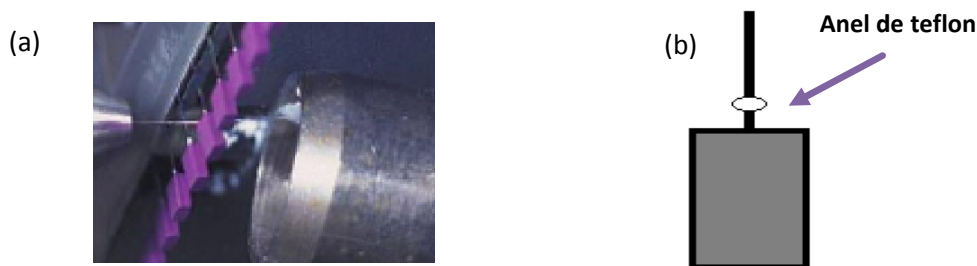


Figura 4.18 (a) Fotografia da aplicação do anel de teflon nos ânodos, já com a camada dielétrica formada; (b) Desenho esquemático do anel de teflon no ânodo.

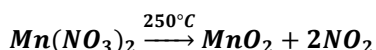
4.3. FORMAÇÃO DA CAMADA SEMICONDUTORA – MnO_2

Após o crescimento do dielétrico, segue-se a formação do semicondutor de dióxido de manganês.

Esta camada é formada por pirólise do nitrato de manganês. É um processo complexo que engloba diferentes etapas, com a formação de camadas de MnO_2 . São formadas várias camadas internas de dióxido de manganês (utilizando soluções de nitrato de manganês com baixa densidade), para cobrir completamente o dielétrico. É depois formada a camada externa de dióxido de manganês, utilizando um nitrato de manganês com densidade mais elevada, com o objetivo de dar robustez ao condensador (espessura e rigidez).

- Formação das camadas catódicas internas de MnO_2

Na formação do cátodo eletrolítico de dióxido de manganês sólido utiliza-se soluções aquosas de nitrato de manganês, muito diluídas, $Mn(NO_3)_2$, para que se infiltrem facilmente nos ânodos porosos. Esta solução é convertida em dióxido de manganês, pelo processo de pirólise, formando a estrutura do cátodo, conforme a equação química:



Equação 4.4

A sequência inicia-se com a imersão dos ânodos numa solução de nitrato, diluída (com uma densidade entre 1,075 e 1,3 g/cm³). Segue-se uma secagem a 120 °C, e uma pirólise entre 250 e 280 °C.

Este processo é repetido as vezes necessárias (dependendo do tipo de condensador, o número de imersões pode variar entre 5 e 16 vezes, consoante a sua dificuldade em ser impregnado), para que os canais mais internos do ânodo poroso fiquem completamente preenchidos e haja uma boa adesão às camadas de contacto externas.

Iniciamos a impregnação com soluções de nitrato de manganês mais diluídas, que se vão tornando mais densas, ao longo da sequência da TFP ("Tauchen-Formierung-Pyrolyse" – Imersão-Formação-Pirólise), equipamento utilizado na fábrica de Évora para a produção da camada catódica. Esta sequência garante uma boa impregnação dos canais internos mais pequenos. A cobertura completa do dielétrico é essencial para obtermos valores baixos de DF e LC e elevados de capacidade (para não haver grandes perdas de capacidade).

Na figura 4.19 temos um esquema que mostra a formação da camada catódica, no interior dos poros mais pequenos do ânodo.

Os passos de pirólise são realizados em fornos que podem fazer a pirólise ao ar (pirólise seca) ou em atmosfera húmida (pirólise húmida).

Em atmosfera seca, originam uma camada de dióxido de manganês mais espessa (aproximadamente 100 μm), muito porosa e não uniforme.

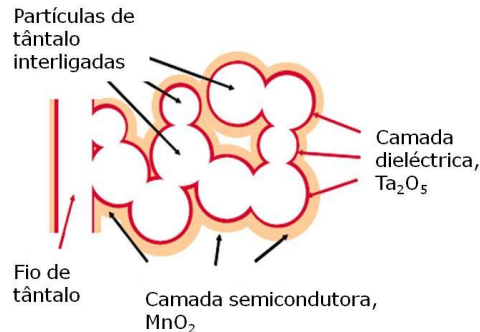


Figura 4.19 Esquema que mostra a impregnação dos poros mais finos, no interior do ânodo do condensador.

Em contraste, as pirólises em ambiente húmido formam uma camada de MnO_2 mais homogênea e menos porosa. Por esta razão, a camada catódica de dióxido de manganês é formada por pirólises alternadas em atmosfera húmida e em atmosfera seca.

A figura 4.20 mostra-nos uma micrografia obtida por SEM de um condensador de tântalo, onde é possível observar a camada catódica de dióxido de manganês formada sobre toda a superfície do dielétrico.

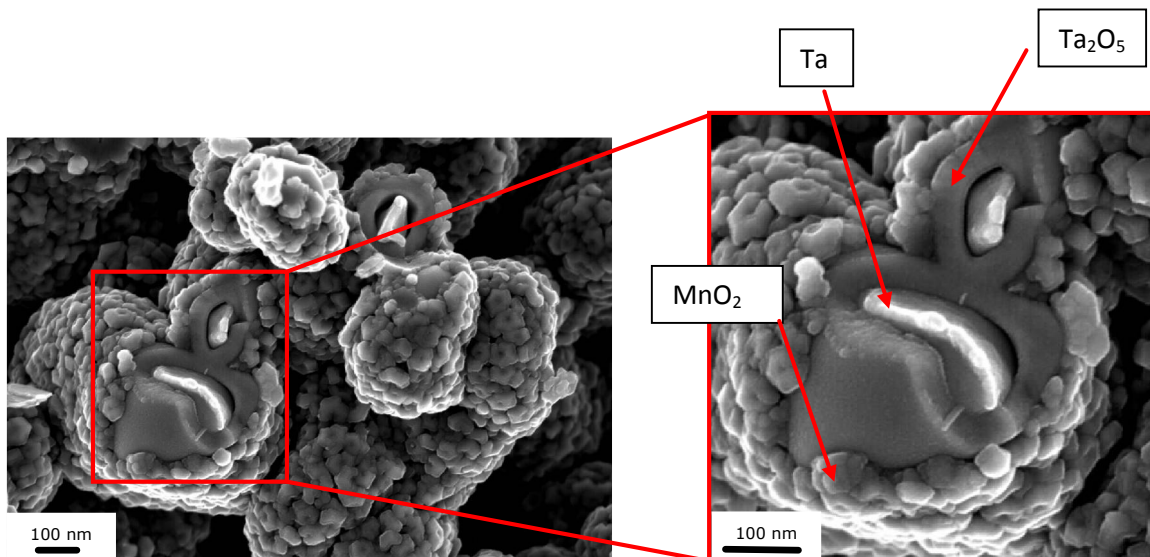


Figura 4.20 Micrografia obtida por SEM de um condensador de tântalo, com a camada de dióxido de manganês já formada.

Na figura 4.21, é possível compararmos a diferença entre uma boa e uma má cobertura do dielétrico com o dióxido de manganês. Na figura 4.21 (a) há zonas que não estão cobertas com dióxido de manganês. Estes condensadores irão apresentar uma grande perda de capacidade.

O condensador da figura 4.22 (b) apresenta uma boa cobertura, com o dielétrico completamente coberto com a camada semicondutora.

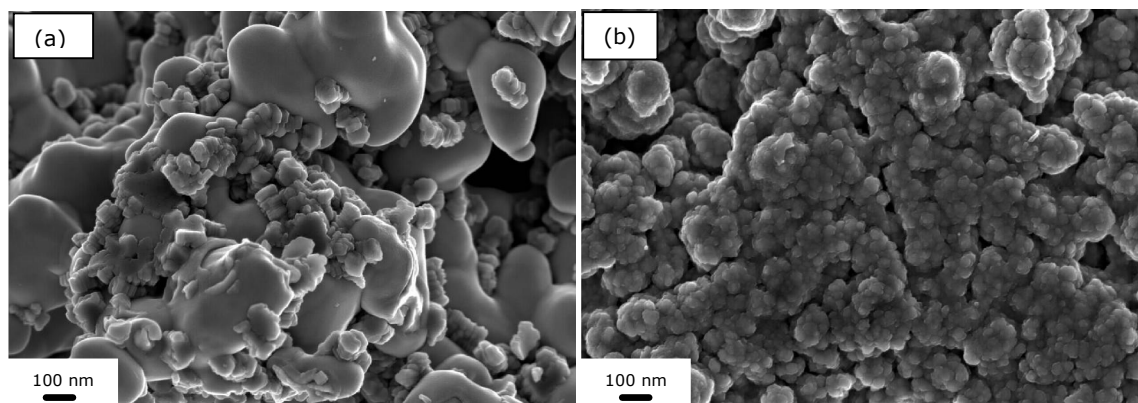


Figura 4.21 Micrografias obtidas por SEM de condensadores de tântalo (a) com má cobertura da camada de dióxido de manganês, (b) com boa cobertura da camada de dióxido de manganês.

- Formação das camadas catódicas externas de MnO_2

Após a impregnação dos poros internos do ânodo, é necessário formar uma camada externa de dióxido de manganês. Os ânodos são imersos numa suspensão coloidal, com pó de dióxido de manganês, em solução de nitrato de manganês, até formar uma ou mais camadas externas e espessas de dióxido de manganês (figura 4.22).

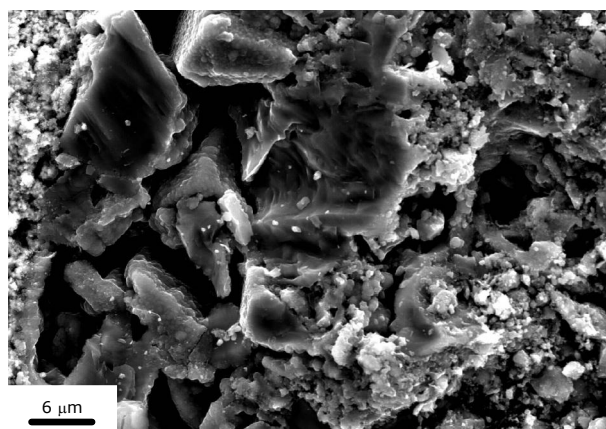


Figura 4.22 Micrografia obtida por SEM da camada externa de MnO_2 de um condensador de Ta/ MnO_2 .

Dependendo do tamanho dos poros do ânodo, dióxido de silício amorfo, SiO_2 , pode ser adicionado à solução [5]. Este material é reportado como desempenhando um papel ativo no controlo do gás nos poros das camadas externas [11] e na proteção contra a humidade [12].

- Processo de reformação do dielétrico

Durante a decomposição do nitrato de manganês, é libertada uma grande quantidade de gás de NO_x , a elevada temperatura, que pode causar efeitos não desejáveis no dielétrico. Os “tubos de escape” do gás produzido são aleatórios, sobretudo quando é utilizado pó de tântalo com partículas mais pequenas, em que os canais dos poros dos ânodos funcionam como “chaminés”. Devido às diferenças de pressão, podem circular óxidos nítricos, a elevadas temperaturas e velocidade.

Pode também ocorrer incorporação de contaminantes, na estrutura do dielétrico, contribuindo para a sua danificação [13]. Para eliminar estes efeitos adversos, os ânodos são submetidos a um processo de re-anodização, que vai reformar as áreas danificadas do pentóxido de tântalo (*reformação*).

Na reformação, os ânodos são mergulhados num banho de ácido fraco, com muito baixa condutividade, sendo aplicada metade da tensão de formação inicial do dielétrico.

Dois passos consecutivos ocorrem: carga do condensador até à tensão crítica e formação de uma nova camada de óxido [14]. Este processo de reformação é realizado após sequências de decomposições térmicas do nitrato de manganês.

Na figura 4.23, apresentamos um esquema resumido da máquina TFP, com as suas várias estações. Esta sequência é repetida, várias vezes, para a formação das camadas internas de MnO_2 .

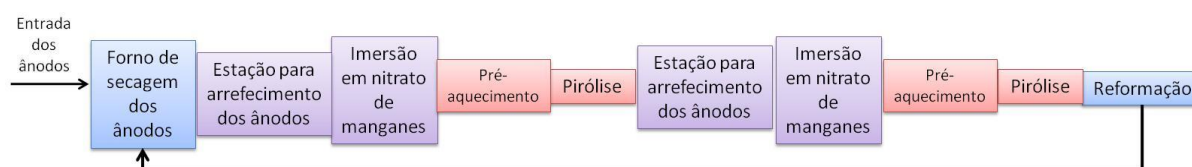


Figura 4.23 Esquema representativo dos vários passos executados na produção da camada catódica, nas máquinas de produção existentes na fábrica da Kemet, em Évora.

Na formação da camada mais externa de dióxido de manganês, é executada uma sequência semelhante à esquematizada na figura 4.23, com a diferença de que são utilizadas soluções de nitrato de manganês com densidades mais elevadas (entre 1,4 e 1,8 g/cm³ – o nitrato de manganês é um material, que sem ser diluído, apresenta uma densidade aproximada de 2,0 g/cm³) e soluções com a suspensão coloidal.

A fábrica em Évora possui várias máquinas para a formação das camadas de dióxido de manganês. Todas possuem parâmetros diferentes, que foram otimizados, de acordo com os condensadores que vão ser produzidos. As diferentes máquinas podem ter diferentes tempos de ciclo, temperaturas de pirólise, pré-aquecimentos (um ou dois, com diferentes temperaturas) e reformações mais ou menos prolongadas.

4.4. FORMAÇÃO DAS CAMADAS DE CONTACTO

Sobre a camada espessa de dióxido de manganês, são formadas a camada de grafite, seguida da camada de prata (figura 4.24).

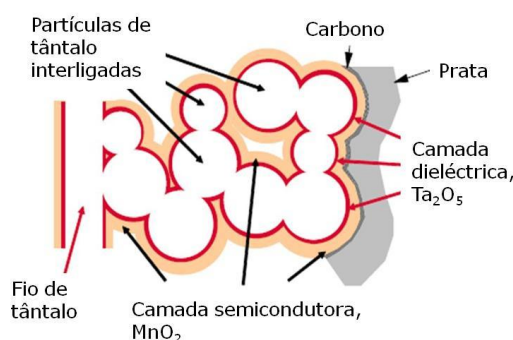


Figura 4.24 Esquema da formação da camada de contacto, de grafite e de prata.

A cobertura da estrutura do condensador, com prata, permite um melhor contacto elétrico com outros equipamentos. A formação direta da camada de prata sobre o dióxido de manganês iria criar uma elevada resistência interfacial. Por esta razão, forma-se primeiro uma fina camada de grafite, entre o dióxido de manganês e a prata, para eliminar esta resistência [2].

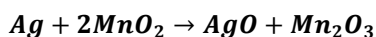
- Formação da camada de grafite

Na formação da camada de grafite, os ânodos são mergulhados numa dispersão coloidal de grafite, passando depois por um forno, para formar uma camada sólida de grafite.

O processo de cura pretende evaporar o solvente, em atmosfera ambiente, seguindo-se a cura num forno.

Para a cobertura total da camada externa de dióxido de manganês, a Kemet utiliza uma dispersão aquosa amoniacal de grafite coloidal, muito fina ($<1 \mu\text{m}$), o que origina uma camada de grafite fina (inferior a $10 \mu\text{m}$). Esta camada de grafite é pouco condutora, por isso a sua espessura deve ser mantida o mais fina possível.

A grafite atua como uma camada protetora, entre o cátodo e a camada de prata, altamente condutiva. Na ausência da camada de grafite, a temperatura na interface sobe devido à elevada resistência da interface Ag/MnO_2 e a presença de dióxido de manganês, rico em oxigénio, pode causar a oxidação da prata em óxido de prata (AgO) e a redução do dióxido de manganês em óxido de manganês (III) [15], de acordo com a seguinte equação:



Equação 4.5

Estes óxidos têm uma resistividade bastante elevada, o que iria aumentar significativamente o ESR, originando um condensador com mau funcionamento.

Após a formação da camada de grafite, e antes da camada de prata, muitos fabricantes formam uma camada muito fina de dióxido de manganês sobre a grafite, pelo mesmo processo de formação da camada catódica. Esta camada reduz os valores de impedância e de ESR do condensador, devido a uma melhoria da adesão da camada de grafite, que resulta da formação de um melhor contacto entre as partículas de grafite e a camada de dióxido de manganês [5].

- Formação da camada de prata

Após a formação da camada de grafite, os condensadores são imersos numa suspensão coloidal de prata (tinta de prata). A prata, depois de seca e curada, forma a camada de contacto do cátodo.

A suspensão utilizada é formada por partículas de prata, um ligante e um solvente. A prata está presente sob a forma de pequenas partículas ou flocos e dá a condutividade elétrica. O ligante, à base de acrílico ou epoxida, facilita a adesão da prata. O solvente, à base de propileno glicol, acetato de butilo ou dipropileno glicol, controla a viscosidade da tinta [5]. Esta suspensão otimiza a espessura e a uniformidade da camada de contacto, assegurando uma estabilidade mecânica e térmica, durante os processos de soldadura que podem exceder 250°C .

A camada de prata oferece um contacto com baixa resistividade com a camada de grafite e origina uma superfície altamente condutora, que pode ser ligada ao fio do terminal negativo, por meio de um adesivo ou solda de prata.

Na figura 4.25, temos uma micrografia, obtida por SEM, da camada de prata. É um material que apresenta uma estrutura lamelar de grande tamanho.

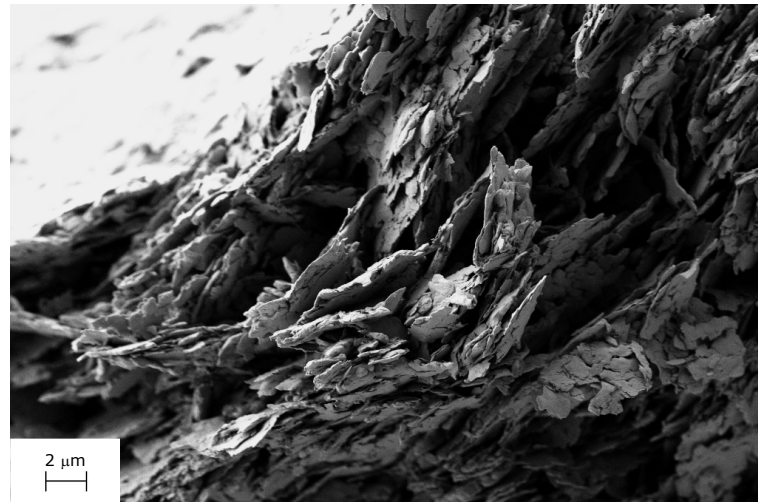


Figura 4.25 Micrografia, obtida por SEM, da camada de prata de um condensador de Ta/MnO₂.

Na micrografia, obtida por SEM, da figura 4.26, podemos ver a estrutura interna do condensador. Conseguimos observar as diferentes camadas que o constituem: a interna do dióxido de manganês, a mais externa do dióxido de manganês e a de prata.

É difícil observar a camada de grafite, pois é extremamente fina.

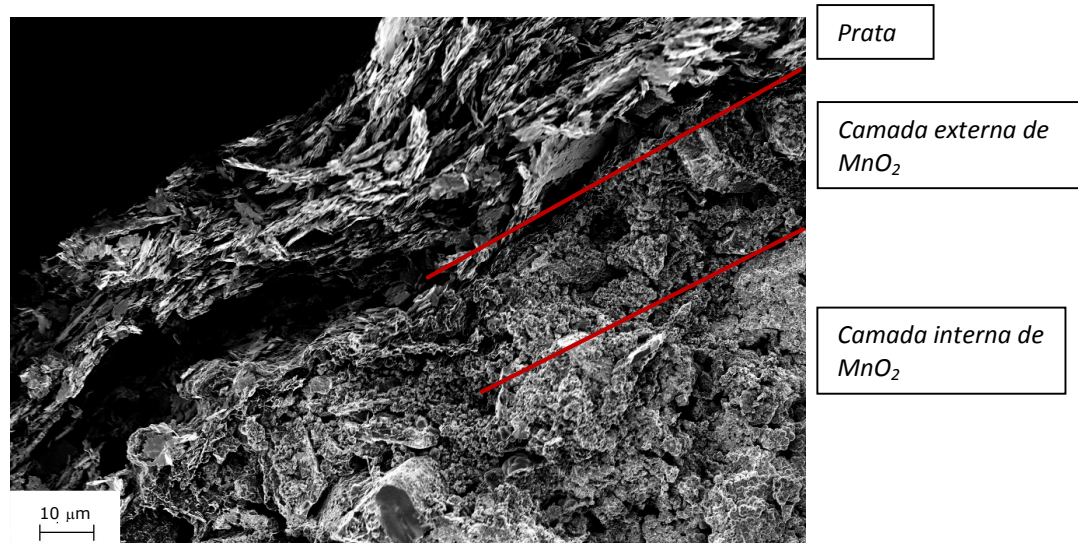


Figura 4.26 Micrografia, obtida por SEM, onde é possível ver as várias camadas constituintes de um condensador de Ta/MnO₂.

4.5. LIGAÇÃO AO TERMINAL E ENCAPSULAMENTO

A função do encapsulamento e do sistema de ligação é: transportar o sinal corretamente e remover eficientemente o calor gerado. Deverá ainda proteger o condensador da humidade, dos ambientes corrosivos e de instabilidades mecânicas.

O fio ânodo é ligado a bandas (de uma liga metálica de níquel e ferro), por soldadura resistiva ou laser, de forma a formar o terminal positivo. O cátodo não pode ser soldado diretamente ao terminal negativo, pois o

dióxido de manganês é frágil. A ligação ao terminal é conseguida recorrendo a uma cola líquida condutora de prata, ouro ou níquel, que é depois curada, formando uma ligação permanente.

Na figura 4.27, apresentamos uma fotografia da banda, já com os condensadores soldados aos seus terminais.

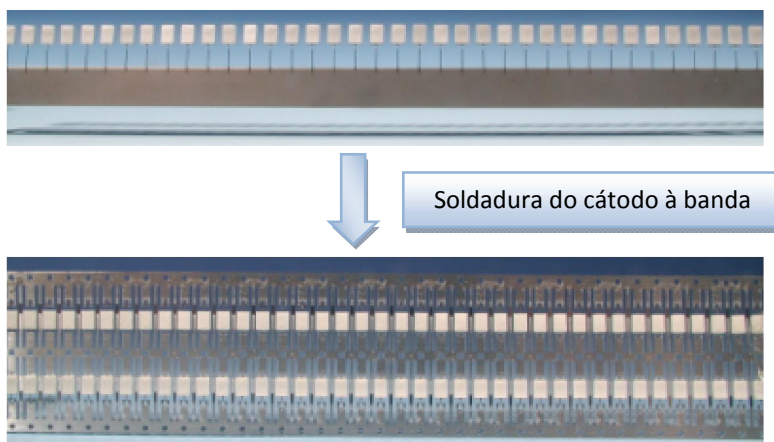


Figura 4.27 Fotografia da banda, já com os condensadores ligados aos terminais.

Após a ligação dos terminais, os condensadores são encapsulados em resina epoxídica, como mostramos na figura 4.28.

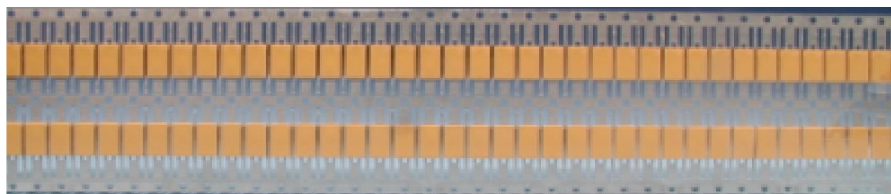


Figura 4.28 Fotografia da banda, com os condensadores encapsulados em resina epoxídica.

4.6. ENVELHECIMENTO E ENFITAMENTO

Para garantir a fiabilidade e eliminar pontos fracos do dielétrico, os condensadores são submetidos a um processo de envelhecimento (também chamado de *burn-in*).

No processo de envelhecimento, é aplicada uma tensão mais elevada que a tensão nominal do condensador, durante um longo período de tempo (superior a uma hora), a uma temperatura elevada ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$), para acelerar o processo de degradação de qualquer ponto defeituoso que o dielétrico possa ter.

Durante este procedimento, o comportamento do dielétrico estabiliza e o LC diminui devido ao mecanismo de "auto-cura".

Os condensadores são depois arrefecidos à sua tensão nominal e testados a 100%, sendo medidos os valores da capacidade, LC, impedância e ESR a todos os condensadores do lote.

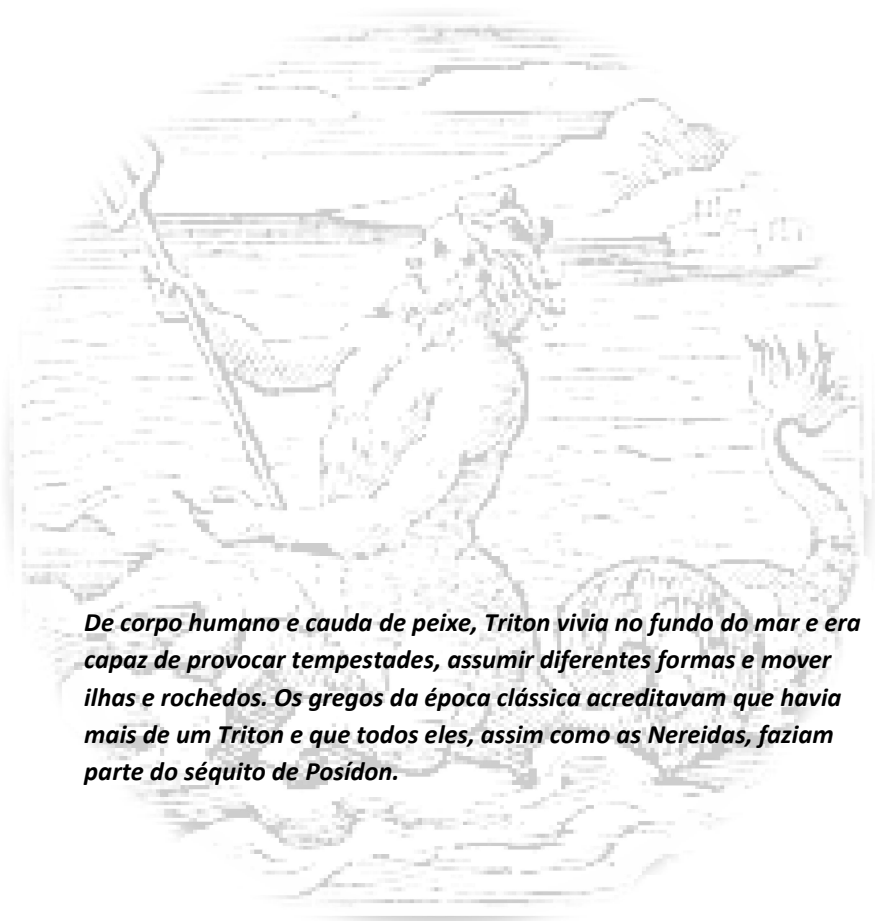
Após o controlo e aceitação pela qualidade, os condensadores são enfitados para seguirem para o cliente.

4.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Instruções técnicas da produção - Prensas, Kemet, 2010.
- [2] Kemet Institute of Technology, acetatos da formação: 1_Basics_Ta, 2007.
- [3] Tantalum chip capacitors – MnO₂ Manufacturing Flow, Epcos, Abril de 2005.
- [4] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Masheder, **"Dielectric properties of anodic films formed on sputtering-deposited tantalum in phosphoric acid solution"**, *Thin Solid films*, vol. 429, 2003, pp. 238-242.
- [5] D. Dias, **"Electrolytic Tantalum Capacitors with Low Equivalent Series Resistance"**, Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2008, p. 34,35, 38-40.
- [6] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Masheder, H. Habazaki, K. Shimizi, **"Anodic films growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C"**, *Electrochimica Acta*, vol.47, 2002, pp.2761-2767.
- [7] M. Fernandez, J. Baonza, J.M. Albella e J.M. Martinez-Duart; **"Influence of electrolytes in the electrical characteristics of anodic films on tantalum"**; *Electrocomponent Science and Technology*, 1981, Vol. 7, pp. 205-210.
- [8] J. Gill, **"Basic Tantalum Capacitor Technology"**, AVX Ltd., Tantalum division, England, 2006.
- [9] Y. Pozdeev-Freeman, **"Progress in high CV Ta powders"** CARTS USA - 25th Capacitor and Resistor Technology Symposium 2005, Palm Springs, USA, pp. 232.
- [10] A.F. Torrisi, **"Relation of color to certain characteristics of anodic tantalum films"**, *Journal of Electrochemistry Society*, vol. 102, 1955, pp. 176.
- [11] J.A. Komisarek, US Patent 3,241,008. Published in 1966.
- [12] H. Auer. US Patent 4,984,342. Published in 1991.
- [13] B. Goudswaard, **"The equivalent series resistance of tantalum solid electrolytic capacitors"**, *Electroch Tech*, vol. 6, 1968, pp. 178.
- [14] I. Montero, J.M. Albella, J.M. Martínez-Duart, **"Reformation process of the MnO₂-Ta₂O₅-Ta system under galvano static conditions"**, *Electrochimica Acta*, vol. 35, 1990, pp. 855.
- [15] G. Dreezen, E. Deckx, S. Cheng, G. Luyckx, **"Carbon and Silver Coatings for Solid Tantalum Capacitors ESR Reduction by Material and Process Optimisation"**, CARTS EUROPE 200 - 14th European Passive Components Symposium 2000, Brussels, Belgium, pp. 37.

Capítulo 5.

Parâmetros que influenciam o factor de cobertura



De corpo humano e cauda de peixe, Triton vivia no fundo do mar e era capaz de provocar tempestades, assumir diferentes formas e mover ilhas e rochedos. Os gregos da época clássica acreditavam que havia mais de um Triton e que todos eles, assim como as Nereidas, faziam parte do séquito de Posídon.

Capítulo 5. **PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O FATOR DE COBERTURA**

Todo o processo de fabrico de um condensador é bastante complexo, como vimos no capítulo anterior. Desde a escolha do pó, modo como é preparado, condições de produção dos ânodos, formação do dielétrico, formação do semiconductor e das camadas de contacto e a escolha das bandas, tudo pode influenciar a qualidade e características finais de um condensador.

Neste capítulo, fazemos uma breve descrição dos parâmetros que podem influenciar o *FC* (Fator de Cobertura) de um condensador de tântalo, desde a formação do ânodo à formação do cátodo. Finalmente, caracterizamos um surfactante e, como pode ajudar a melhorar o fator de cobertura e em que consiste o processo de eletro-impregnação.

5.1. FORMAÇÃO DO ÂNODO

As propriedades do pó de tântalo dependem do fabricante, do processo que utiliza para o produzir e da granulometria do pó. Quando se pretende obter um pó mais fino, para além de processos físicos, são também utilizados processos químicos que podem introduzir impurezas no pó. Estas impurezas, como já vimos anteriormente, influenciam os processos de sinterização e de formação da camada dielétrica.

Então, vários são os parâmetros que condicionam a impregnação do condensador com dióxido de manganês, mesmo na fase de formação do ânodo:

- Método de produção do pó – a necessidade de utilizar pó cada vez mais fino levou ao desenvolvimento de novos processos químicos que possibilitam a diminuição da granulometria.

O método mais utilizado na produção do pó de tântalo é por redução com sódio, mas este método não permite a obtenção de pó de elevada carga por unidade de volume (CV) [1]. Na redução com magnésio, o pó é mais fino e com maior carga por unidade de volume [2].

Qualquer que seja o método de fabrico do pó de tântalo, há sempre a incorporação de algumas impurezas como sódio, magnésio, carbono, oxigénio ou azoto.

Algumas impurezas, no interior do ânodo, vão influenciar a sua sinterização, alterando as propriedades elétricas e estruturais finais. Algumas favorecem a sinterização do tântalo, fecham mais os poros e dificultam a impregnação.

- Granulometria do pó de tântalo – quanto mais pequeno for o grão, mais pequeno será o tamanho dos poros do ânodo e, por esta razão, maior será a dificuldade em preencher os poros com dióxido de manganês.

- Densidade de prensagem – os ânodos com densidade de prensagem mais elevada vão possuir poros mais pequenos que, como no caso anterior, terão mais dificuldade em serem preenchidos com o semicondutor.
- Temperatura de sinterização – este parâmetro é crítico. Para além de influenciar a carga superficial do ânodo, também pode influenciar a impregnação. Um ânodo produzido com uma temperatura de sinterização muito elevada pode fechar demasiado os poros, tornando difícil a sua impregnação.

5.2. FORMAÇÃO DO DIELÉTRICO Ta_2O_5

Na formação do dielétrico, temos também de considerar vários parâmetros que podem condicionar a cobertura final do condensador:

- Tipo de eletrólito usado na formação do dielétrico – como já vimos anteriormente, pode-se recorrer a qualquer tipo de eletrólito na formação do pentóxido de tântalo, com exceção do ácido hidrofúrico (que é utilizado na dissociação do tântalo). A fábrica da Kemet, em Évora, tem atualmente dois eletrólitos diferentes: o ácido fosfórico, para condensadores de baixa voltagem e o glicol, para os condensadores de elevada voltagem.
- Densidade da corrente aplicada - estudos mostram que a espessura da camada dielétrica formada diminui com o aumento da densidade da corrente aplicada durante o processo de formação. O campo elétrico no filme anódico aumenta com o aumento da densidade da corrente [3].
- Temperatura e concentração do eletrólito - a taxa de crescimento do dielétrico aumenta com o aumento da temperatura devido à diminuição do campo elétrico. A concentração do eletrólito também é importante - quanto mais elevada for, maior será a taxa de incorporação de espécies no filme dielétrico. Este efeito pode ser compensado com o aumento da temperatura ou com a diminuição da densidade de corrente [3].

5.3. FORMAÇÃO DO SEMICONDUTOR MnO_2

A formação do semicondutor deve ser a etapa de produção do condensador que mais variáveis apresenta:

- Temperatura, densidade e número de banhos em nitrato de manganês – à temperatura ambiente, o nitrato de manganês encontra-se no estado sólido. É necessário aquecê-lo, até que se torne viscoso, para facilitar a impregnação dos ânodos.

Também a sua densidade é um fator muito importante. Puro, tem uma densidade aproximada de $2,0 \text{ g/cm}^3$, a uma temperatura aproximada de 40°C .

Para permitir a impregnação do ânodo, é necessário diluir o nitrato de manganês, diminuindo a sua densidade. Nos ânodos com maior dificuldade de impregnação, utiliza-se o nitrato mais diluído.

Na figura 5.1, podemos observar micrografias, obtidas por SEM, de dois ânodos impregnados com nitrato de densidades diferentes.

A camada de dióxido de manganês produzida com um nitrato mais denso forma cristais maiores, com uma estrutura mais compacta (figura 5.1.b). Com um nitrato menos denso, há uma maior distribuição na cobertura (figura 5.1.a) e os pontos de nucleação encontram-se mais distribuídos pela superfície da camada dielétrica. Com o nitrato de manganês com maior densidade, os pontos de nucleação são mais evidentes na zona do “pescoço” dos grãos de tântalo anodizados [4].

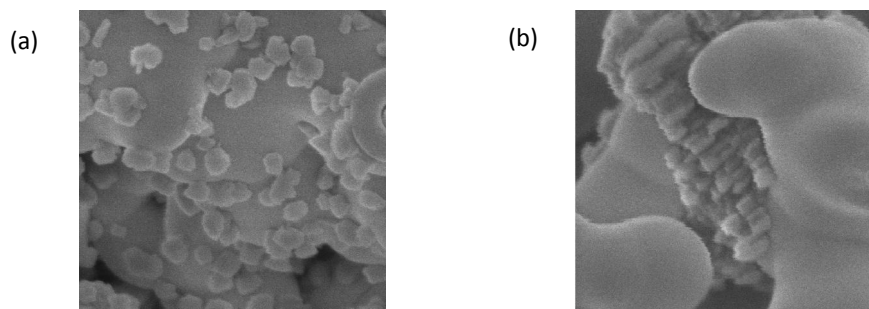


Figura 5.1 Micrografias, obtidas por SEM, de ânodos com dióxido de manganês produzido com: (a) nitrato de manganês com baixa densidade, (b) nitrato de manganês com densidade mais elevada.

Logo, um nitrato de manganês com densidade mais elevada produz cristais maiores, que podem bloquear os poros mais internos do ânodo, originando uma cobertura deficiente, com áreas do dielétrico por preencher.

Para minimizar os custos, melhorando o resultado final, todos os condensadores produzidos pela Kemet têm de ser otimizados, relativamente ao número de banhos e à densidade do nitrato de manganês utilizado em cada imersão.

Quanto mais fechada for a estrutura, maior será o número de banhos que necessita para formar uma camada completa. Se o pó for muito fino, apresentando uma estrutura mais fechada, teremos que iniciar o processo de impregnação com o nitrato menos denso, para não bloquear, logo no início, os poros mais internos.

O nitrato de manganês, durante o processo de aquecimento/conversão, tende a migrar no ânodo, em direção à superfície. A área coberta vai ser proporcional à percentagem de sólidos no nitrato, sugerindo que a distribuição resulta da migração do nitrato para um local de evaporação.

Então, se utilizarmos um nitrato de manganês menos denso (com menos percentagem de sólidos), apenas uma pequena área, à superfície do ânodo, irá conter MnO_2 . Com o nitrato mais denso, o ânodo apresentará dióxido de manganês até uma zona mais interior [4]. Este efeito pode ser visualizado na figura 5.2, onde é possível observar uma pequena “moldura” no ânodo da figura 5.2.a), indicando uma maior concentração de semicondutor nesta zona, que no restante ânodo.

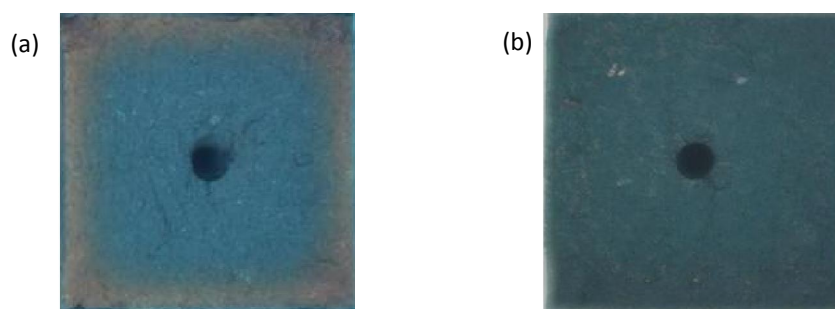


Figura 5.2 Fotografias em corte de dois ânodos impregnados com nitrato de manganês com diferentes percentagens de sólidos: (a) 10% de sólidos na solução de nitrato, com o MnO_2 concentrado em cerca de 10% da superfície do ânodo, na parte mais externa; (b) 61% de sólidos na solução de nitrato, com o MnO_2 mais distribuído no interior do ânodo.

Por esta razão, torna-se importante a utilização de nitrato mais denso ao longo da sequência de impregnação mas, por outro lado, pode dificultar o processo de impregnação por bloquear os poros mais internos.

Tem de existir um equilíbrio entre o número de banhos a efetuar e a densidade a utilizar em cada banho. Um banho muito denso, logo no início da impregnação, iria bloquear os poros mais internos. Devemos iniciar o processo com banhos menos densos, terminando com banhos mais densos.

A adição de surfactantes no processo de impregnação poderá influenciar o tamanho e a morfologia dos pontos de nucleação, permitindo a utilização de nitrato mais denso, mais cedo.

- Velocidade e tempo de imersão – os ânodos, antes de serem imersos no nitrato de manganês, têm os poros cheios de ar. Para que o ar saia e não fiquem bolhas aprisionadas no interior do ânodo, é necessário mergulhá-lo no nitrato de manganês a uma velocidade suficientemente baixa.

O tempo de imersão deve garantir que os poros mais internos ficam preenchidos. Os ânodos produzidos com pós mais finos, necessitam de mais tempo de imersão.

- Atmosfera, temperatura e tempo da pirólise – como já foi visto anteriormente, a atmosfera (húmida ou seca) em que se realiza a pirólise influencia a estrutura, distribuição e tamanho do cristal de dióxido de manganês formado que, por sua vez, pode vir a influenciar a cobertura final do condensador.

Em atmosfera húmida, obtemos uma distribuição de dióxido de manganês mais concentrada na superfície do ânodo. Em atmosfera seca, no processo de conversão, os cristais formados são maiores, existindo mais pontos de nucleação, no interior do ânodo [4]. Na figura 5.3, é possível observar o efeito do tipo de conversão na camada de MnO_2 .

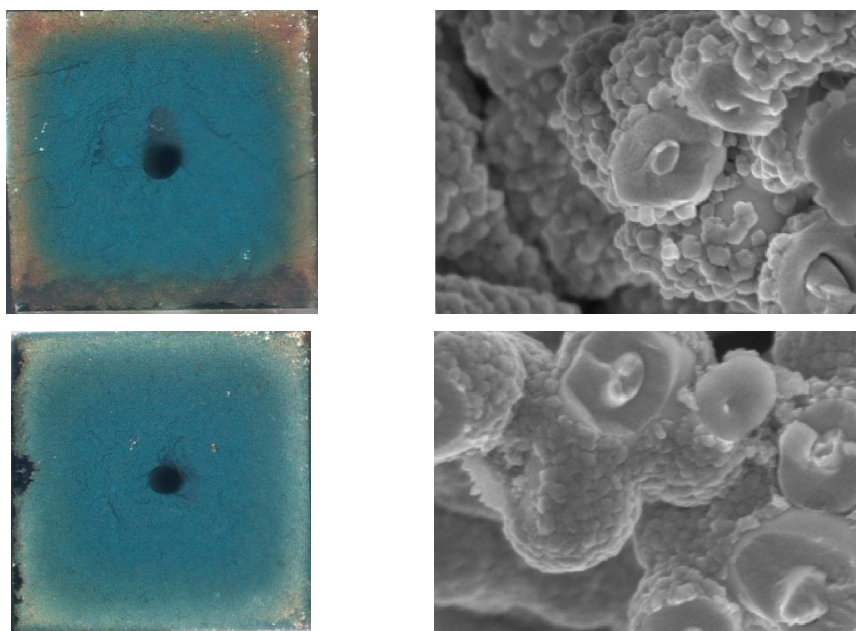


Figura 5.3 Fotografias e micrografias, obtidas por SEM, de ânodos produzidos com: conversão em atmosfera húmida (em cima); conversão em atmosfera seca (em baixo).

A temperatura da pirólise é outro fator de grande importância. Como vimos anteriormente, a decomposição de nitrato de manganês envolve vários passos, passando pela formação de oxi-nitratos. Se utilizarmos temperaturas de pirólise baixas, poderemos ter uma conversão incompleta do nitrato de manganês e, consequentemente, uma má cobertura final do condensador.

Também o tempo de pirólise pode condicionar a capacidade. Se for curto, origina uma incompleta conversão do nitrato, em especial em pontos mais internos do condensador.

- Pré-aquecimentos – após a imersão, os ânodos, passam por um ou dois pré-aquecimentos, seguidos de pirólise. Como o dióxido de manganês, na sua formação, tende a migrar para a superfície, os ânodos têm um pré-aquecimento, para minimizar esta migração.

Uma das questões, investigada pela Kemet, foi identificar o momento em que se dá a migração do nitrato, se durante o pré-aquecimento ou se durante a pirólise.

Após a imersão dos ânodos em nitrato de manganês, realizou-se um pré-aquecimento, após o qual se fraturaram os ânodos, tendo-se realizado de seguida a pirólise.

Se o deslocamento ocorrer durante o pré-aquecimento, após a conversão não se observará a “moldura” de dióxido de manganês na parte fraturada do ânodo. Se o deslocamento ocorrer durante a conversão, ir-se-á observar semicondutor na parte fraturada do ânodo [4]. Este procedimento está esquematizado na figura 5.4.

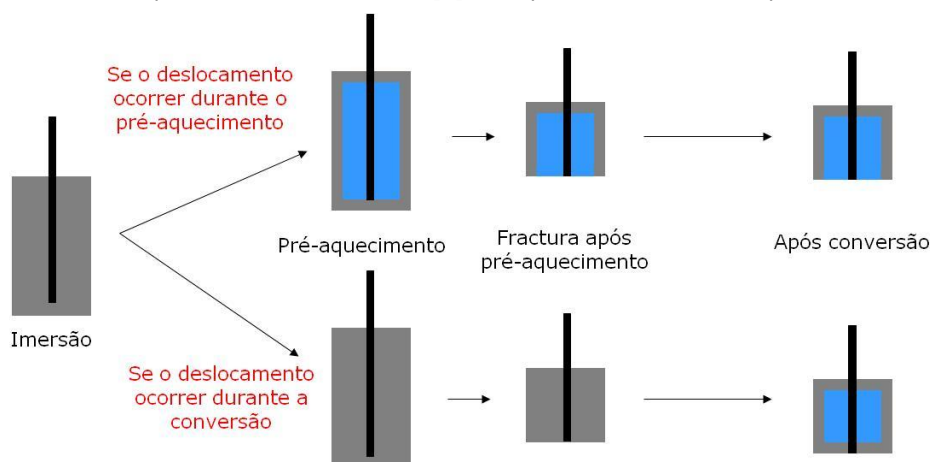


Figura 5.4 Esquema do procedimento utilizado para determinar se o deslocamento do nitrato de manganês ocorre durante o pré-aquecimento ou durante a conversão em MnO_2 .

Imagens, obtidas por SEM, da zona do ânodo fraturada levam a concluir que o deslocamento do nitrato de manganês ocorre logo durante o pré-aquecimento (figura 5.5).

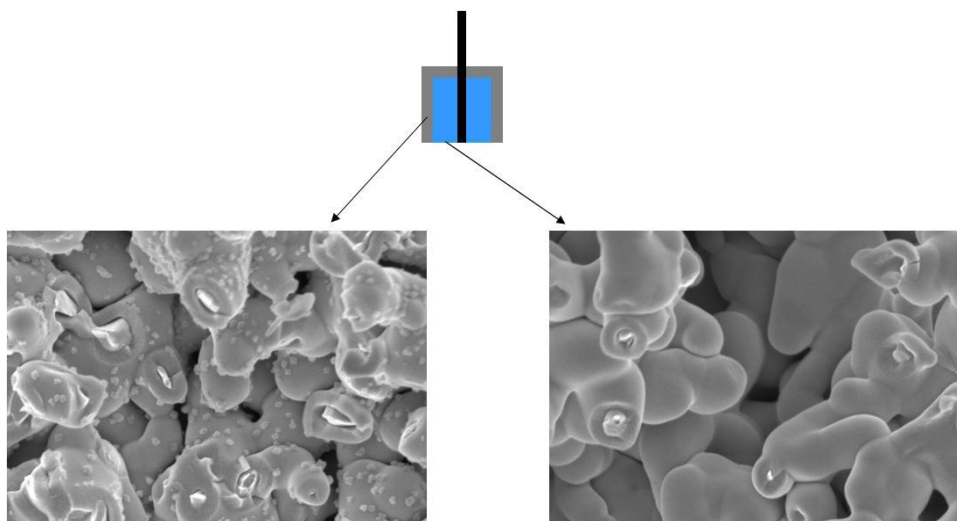


Figura 5.5 Micrografias, obtidas por SEM, do ânodo cortado, onde é possível visualizar a ausência de MnO_2 na extremidade fraturada.

Por esta razão, a realização de um ou até dois pré-aquecimentos antes da pirólise, a uma temperatura consideravelmente mais baixa, é de grande importância para minimizar o deslocamento para a superfície do

ânodo (que seria maior se após a imersão os ânodos passassem diretamente para a pirólise), melhorando assim a cobertura em toda a superfície do dielétrico.

- Aditivos – em ânodos produzidos com pó de alto CV, a utilização de nitrato de manganês com muito baixa densidade não é suficiente para garantir uma boa impregnação. É necessário recorrer a aditivos que nos permitam uma diminuição da tensão superficial e melhor impregnação do ânodo de tântalo com nitrato de manganês. O surfactante vai diminuir a tensão superficial entre o líquido e a superfície do ânodo, facilitando a entrada do nitrato de manganês até aos poros mais pequenos e internos [5].

- Utilização de processos físicos – existem vários estudos relacionados com eletro-impregnação [6] e impregnação em vácuo [7], durante a imersão dos ânodos, em nitrato de manganês.

A eletro-impregnação consiste na aplicação de uma pequena tensão durante o processo de imersão do ânodo em nitrato de manganês. Origina uma diminuição da tensão superficial do líquido, aumenta a molhabilidade da superfície pelo líquido e permite que o nitrato de manganês atinja os poros mais pequenos e mais internos do ânodo.

Outro processo físico, que poderá melhorar a impregnação, é a realização da imersão em vácuo. Colocar os ânodos em vácuo, antes de os imergir no líquido, retira o ar do interior dos poros, o que facilita a entrada do líquido nos poros mais pequenos e internos.

De seguida, descrevemos mais em pormenor o tipo de aditivos (surfactantes), que podem ser utilizados juntamente com o nitrato de manganês. Fazemos ainda uma pequena abordagem ao efeito de eletro-impregnação quando aplicado durante o processo de imersão dos ânodos.

5.4. UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS

Como já referimos, para que haja uma boa cobertura do ânodo com dióxido de manganês, o nitrato de manganês tem que preencher todos os poros do ânodo de tântalo. Um dos métodos mais comuns para facilitar a impregnação de materiais porosos é reduzir a tensão superficial entre o material poroso e o líquido, ou seja, no caso dos condensadores, entre a superfície do dielétrico e o nitrato de manganês.

Tentando sintetizar, fazemos uma breve introdução explicando o que é um surfactante, que tipos existem e como nos podem ajudar a melhorar a *FC* de um condensador de tântalo.

5.4.1. Surfactantes

Surfactante é uma abreviatura para **Surface Active Agent**, que significa literalmente “**Agente ativo numa superfície**”. É caracterizado pela sua capacidade de adsorver-se a superfícies ou interfaces [8].

A utilização de surfactantes abrange uma vasta área de aplicações: detergentes, tintas, revestimentos, área alimentar e farmacêutica, etc.

A energia livre de uma interface por unidade de área representa a quantidade de trabalho necessário para expandir essa mesma interface, sendo o termo “tensão superficial” mais utilizado do que o termo energia livre interfacial por unidade de área.

A grande vantagem de um surfactante adsorver a uma interface é poder reduzir a energia livre desta.

A tensão superficial da água é equivalente à energia livre interfacial, por unidade de área, da fronteira entre a água e o ar. Quando esta fronteira fica coberta pelas moléculas do surfactante, a tensão superficial (ou a quantidade de trabalho necessário para expandir essa interface) diminui. Quanto mais denso for o empacotamento das moléculas de surfactante, maior é a redução da tensão superficial [8].

Estes aditivos podem adsorver a qualquer tipo de interface (sólido-vapor, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-vapor e líquido-líquido), mas vamos abordar apenas as interfaces que envolvem a fase líquida, que pode ou não ser água.

Em aplicações com surfactantes, a formação de espuma é um fenómeno muito comum, mas indesejável.

Sabemos que a tendência para se acumular nas interfaces é uma propriedade fundamental de um surfactante. Quanto maior for esta tendência, melhor será o surfactante. A sua concentração, na superfície, vai depender da sua estrutura e também da natureza das duas fases que formam a superfície. Por esta razão, não existe um surfactante que seja universal. A escolha depende grandemente da aplicação [1].

Existe um limite para a diminuição da tensão superficial, por ação de um surfactante. Esse limite é atingido quando ocorre a formação de micelas na solução.

A tabela 5.1 mostra alguns dos valores típicos de tensão superficial.

Tabela 5.1 Valores típicos de tensão superficial (mN/m) entre algumas interfaces [8, 9].

| | |
|---|---------|
| Ar – Água | 72 – 73 |
| Ar – 10% de NaOH | 78 |
| Ar – Surfactante | 28 – 30 |
| Hidrocarbonetos alifáticos* - Água | 40 – 50 |
| Hidrocarbonetos aromáticos - Água | 20 – 30 |
| Hidrocarbonetos - Surfactante | 1 – 10 |

* compostos orgânicos que não contêm anéis aromáticos (anéis benzóicos)

Uma molécula de surfactante livre ou dissociada é chamada de **unímero**. Os unímeros em solução tendem a formar agregados designados por micelas. Esta é uma propriedade de grande importância, pois o surfactante comporta-se de forma diferente consoante está sob a forma de unímero ou de micelas.

Só os unímeros contribuem para a diminuição da tensão superficial. A molhabilidade e a formação de espuma dependem da concentração de unímeros na solução. A taxa de formação de micelas depende, também, do tamanho e da estrutura da molécula do surfactante [8].

Quando adicionado à água, a formação de micelas ocorre a uma concentração muito baixa. A concentração para a qual ocorre este fenómeno é denominada de CMC (Concentração de Micelas Crítica).

Os surfactantes são moléculas anfífilas, nome que deriva do grego **amphi**, e que significa ambos, referindo-se ao facto de que todas as moléculas possuem pelo menos duas partes, uma solúvel num fluido específico (a parte líofílica) e outra insolúvel (a parte líofóbica).

Quando o fluido é água, geralmente utilizam-se os termos hidrofílico e hidrofóbico. A parte hidrofílica é normalmente referida como a “cabeça”, enquanto a hidrofóbica é referida como a “cauda”. Na figura 5.6, temos um desenho esquemático de uma molécula de surfactante [8].

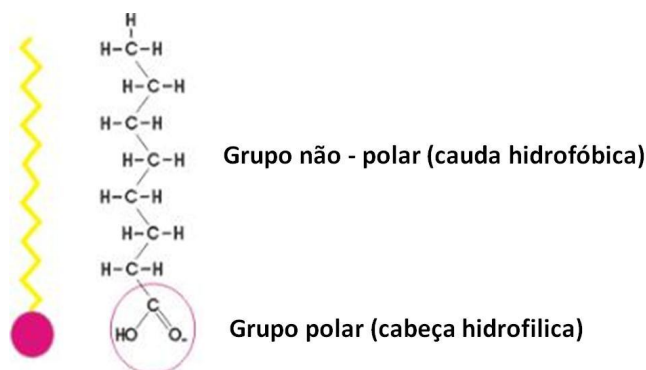


Figura 5.6 Ilustração esquemática de uma molécula de surfactante [10].

Quando um surfactante, numa solução aquosa, adsorve a uma superfície hidrofóbica, normalmente orienta o seu grupo hidrofóbico (a “cauda”) para a superfície, expondo o grupo polar para o líquido. A superfície torna-se hidrofílica e, como resultado, a tensão superficial entre a superfície e o líquido, diminui. A adsorção em superfícies hidrofílicas, normalmente, resulta em estruturas mais complexas de surfactantes [8].

A parte hidrofóbica de um surfactante pode ser linear ou ramificada, sendo normalmente composta por uma cadeia de hidrocarbonetos, que pode conter entre 8-18 átomos de carbono (por vezes mais). O grau de ramificação, a posição do grupo polar e o comprimento da cadeia, são parâmetros de grande importância na determinação das propriedades dos surfactantes [8].

Quando se adsorve a uma superfície hidrofílica, como é o caso de uma interface ar-água, abaixo do ponto CMC, as moléculas de surfactante reorganizam-se à superfície do líquido, como o mostrado na figura 5.7. Como as “caudas” são hidrofóbicas, a sua orientação para o ar é mais favorável. Em consequência, vamos ter uma redução da tensão superficial da superfície do líquido [11].

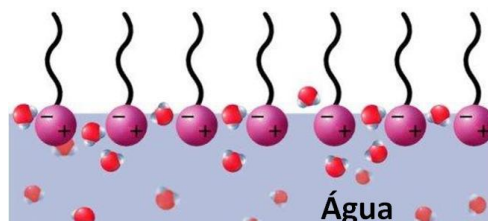


Figura 5.7 Esquema representativo da adsorção das moléculas de surfactante a uma superfície hidrofílica [12].

A classificação primária dos surfactantes é feita de acordo com a carga da sua cabeça polar. Podem ser divididos em: aniónicos, catiónicos, não-iónicos ou zeteriónicos. Os que pertencem a esta última classe contêm a parte negativa e a positiva. A cabeça dos não-iónicos pode variar de tamanho, enquanto que a dos iónicos tem um tamanho fixo. Existem ainda os anfotéricos, que dependendo do pH podem ser catiónicos, aniónicos ou zeteriónicos.

De seguida, fazemos uma breve descrição das diferenças mais relevantes existentes entre os diferentes tipos de surfactantes.

5.4.1.1. Surfactantes aniónicos

Estes aditivos contêm um grupo polar que pode ter as características dos carboxilatos, sulfatos, sulfanatos ou fosfatos. Este tipo de surfactantes é o mais utilizado, pois são fáceis de produzir a baixo custo. São muito

usados na produção de detergentes. Na figura 5.8 vemos alguns exemplos das estruturas dos surfactantes aniônicos [8].

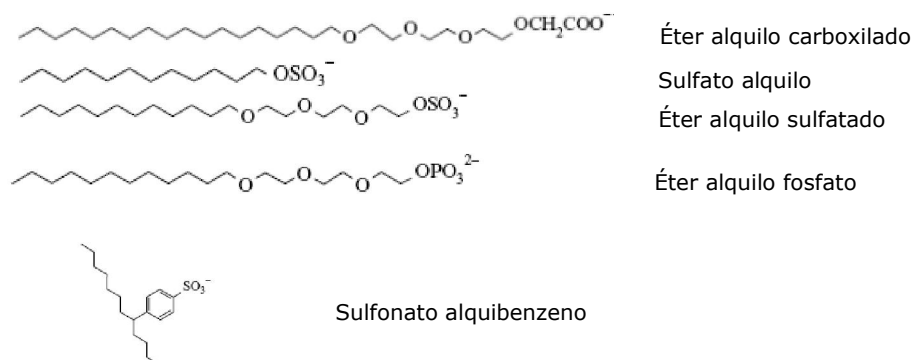


Figura 5.8 Estruturas representativas dos surfactantes aniônicos.

A tabela 5.2 resume alguns dos fatores mais importantes relacionados com os surfactantes aniônicos.

Tabela 5.2 Fatores mais importantes dos surfactantes aniônicos [8].

| | |
|----|---|
| 1. | Normalmente não são compatíveis com os surfactantes catiónicos (embora haja exceções) |
| 2. | Normalmente são sensíveis à água dura. A sensibilidade decresce pela ordem carboxilato > fosfato > sulfato \approx sulfonato |
| 3. | Uma pequena cadeia de polioxietileno, entre o grupo aniônico e o grupo de hidrocarbonetos, melhora a tolerância ao sal |
| 4. | Uma pequena cadeia de polioxipropileno, entre o grupo aniônico e o grupo de hidrocarbonetos, melhora a solubilidade em solventes orgânicos |
| 5. | Os sulfatos são hidrolisados muito rapidamente pelos ácidos, em processos autocatalíticos. Os restantes surfactantes aniônicos são estáveis |

5.4.1.2. Surfactantes catiónicos

A maioria dos surfactantes catiónicos tem átomos de nitrogénio, responsável pela carga catiónica.

Tanto as aminas como o amónio quaternário são muito utilizados em surfactantes catiónicos. As aminas funcionam como surfactante no estado protonado e, por esta razão, não podem ser utilizados com um pH muito elevado. Os compostos de amónio quaternário não são sensíveis ao pH. Catiões, não quaternários, são muito mais sensíveis a aniões polivalentes. As aminas etoxiladas possuem propriedades que são características tanto dos surfactantes catiónicos como dos não-iônicos.

Quanto maior for a cadeia polioxietileno, maior é o carácter não-iônico deste tipo de surfactantes [8]. Na figura 5.9, temos alguns exemplos de estruturas representativas dos surfactantes catiónicos.

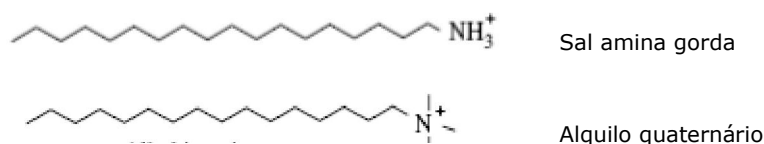


Figura 5.9 Estruturas de alguns surfactantes catiónicos [8].

A tabela 5.3, tem uma descrição sumária de alguns dos fatores mais importantes dos surfactantes catiónicos, muito utilizados, por exemplo, como agente anticorrosivo em aço, condicionadores para cabelo e até como bactericidas [8].

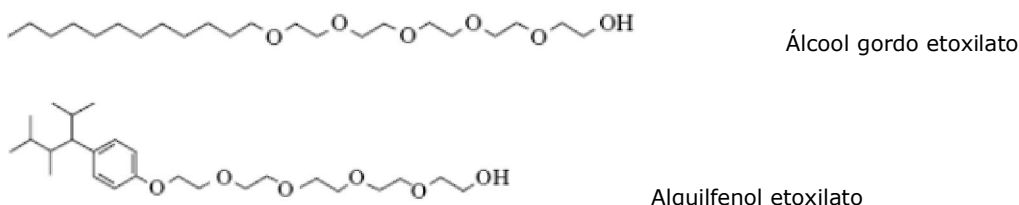
Tabela 5.3 Fatores importantes dos surfactantes catiónicos [8].

| | |
|----|---|
| 1. | Normalmente não são compatíveis com os surfactantes aniônicos |
| 2. | Os surfactantes catiónicos hidroliticamente estáveis, mostram uma elevada toxicidade aquática, quando comparados com os outros surfactantes |
| 3. | Adsorvem fortemente à maioria das superfícies e a sua principal utilização está relacionada com a modificação superficial <i>in situ</i> . |

5.4.1.3. Surfactantes não-iônicos

Os aditivos não-iônicos contêm uma cadeia poliéter ou polihidroxil como grupo polar. O grupo polar é um poliéter, constituído por unidades de oxietilenos produzidos pela polimerização do óxido de etileno. O número de unidades de oxietileno, na cadeia polar, pode variar entre 5 e 10; alguns surfactantes podem apresentar cadeias mais compridas (como os dispersantes) [8].

Na figura 5.10, estão alguns exemplos das estruturas mais comuns dos surfactantes não-iônicos.

**Figura 5.10** Estruturas representativas dos surfactantes não-iônicos [8].

Quando possuem cadeias de polioxietileno (tabela 5.4), verifica-se uma diminuição da solubilidade, com o aumento da temperatura, quando adicionados a água.

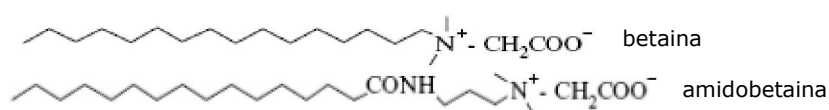
Tabela 5.4 Fatores importantes dos surfactantes não-iônicos

| | |
|----|--|
| 1. | São normalmente compatíveis com outros tipos de surfactantes |
| 2. | Não são sensíveis à água dura |
| 3. | Ao contrário dos surfactantes iónicos, as propriedades físico-químicas dos não-iónicos não são afetadas pelos eletrólitos. |
| 4. | As propriedades físico-químicas dos compostos etoxilatos são altamente dependentes da temperatura. Contrariamente aos surfactantes iónicos, tornam-se menos solúveis em água – mais hidrofóbico – a temperaturas elevadas. |

Com o aumento da temperatura, podem aparecer duas fases (unímeros e micelas). A temperatura a que ocorrem as duas fases é referida como "Cloud Point" (ponto de turvação) pois a solução torna-se turva. Este ponto depende do comprimento da cadeia hidrofóbica e do número de oxietilenos [8]. Para surfactantes com cadeias longas de polioxietilenos, o ponto de turvação pode exceder 100 °C.

5.4.1.4. Surfactantes zeteriônicos

Os surfactantes zeteriônicos contêm dois grupos com cargas distintas, de sinal oposto. Enquanto a carga positiva é quase sempre formada por amónio, a carga negativa pode variar, embora os carboxilatos sejam os mais utilizados. Na figura 5.11, estão alguns exemplos de estruturas de surfactantes zeteriônicos [8].

**Figura 5.11** Estruturas representativas de surfactantes zeteriônicos [8].

A Tabela 5.5, resume alguns dos fatores mais importantes dos surfactantes zeteriônicos.

Tabela 5.5 Fatores importantes dos surfactantes zeteriônicos [8].

| | |
|-----------|--|
| 1. | São compatíveis com todas as classes de surfactantes |
| 2. | Não são sensíveis a água dura |
| 3. | Geralmente são estáveis, em ácidos e em bases |
| 4. | A maioria dos tipos mostra pouca irritabilidade dos olhos ou da pele. Por isso, são muito usados em champôs e outros produtos de cuidado pessoal |

5.4.2. Formação de micelas

Sabemos que a adição de um surfactante provoca a diminuição da tensão superficial, até ser atingido o ponto CMC, quando as moléculas individuais do surfactante, espontaneamente, se agregam em estruturas mais ou menos complexas (figura 5.12).

O tipo de agregado formado, depende da estrutura do surfactante, da temperatura, da força iônica e do pH [13].

Nas micelas esféricas (figura 5.12 (a)), o interior é formado por cadeias de hidrocarbonetos e a superfície pelos grupos polares (cabeça), que estão direcionados para a água. Este tipo de micelas é caracterizado por um número baixo de moléculas de surfactantes. O núcleo de hidrocarbonetos tem um raio com valor idêntico ao comprimento da cadeia de alquilo esticada [8].

As micelas inversas (figura 5.12 (b)) têm um núcleo de água rodeado pelas cabeças polares das moléculas de surfactante. As cadeias de alquilo, juntamente com um solvente não polar, formam um meio contínuo. Estas micelas podem crescer e adotar a forma cilíndrica.

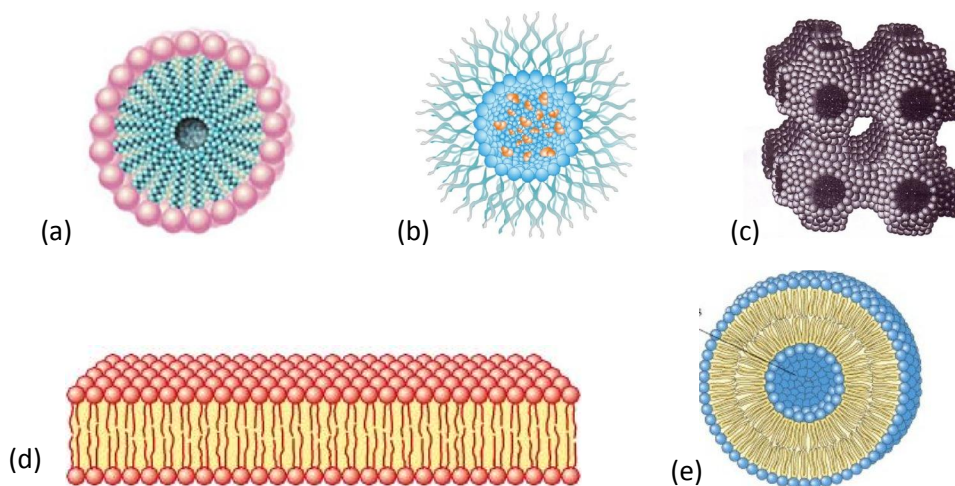


Figura 5.12 Estruturas formadas pelas moléculas de surfactante, quando é atingido o CMC: (a) micela esférica [14]; (b) micela inversa [15]; (c) micela bicontínua [16]; (d) micela lamelar [17]; (e) micela com estrutura de vesícula [18].

Na estrutura bicontínua (figura 5.12 (c)), as moléculas agregam-se em filmes, com duas curvaturas de sinal oposto.

As lamelares (figura 5.12 (d)) têm, para sistemas surfactante-água, um núcleo de hidrocarbonetos, com uma espessura de 80% do comprimento das duas cadeias alquilo distendidas [8].

As vesículas são formadas por duas camadas de moléculas idênticas à estrutura lamelar (figura 5.12 (e)) e são caracterizadas por possuírem dois meios com água, distintos, um formado no interior do núcleo da micela e outro externo. As vesículas podem ter formatos diferentes, existindo também vesículas reversas [8].

Ao caracterizarmos as propriedades físico-químicas de uma solução aquosa com surfactante, encontramos propriedades no surfactante iônico, como as exemplificadas na figura 5.13.

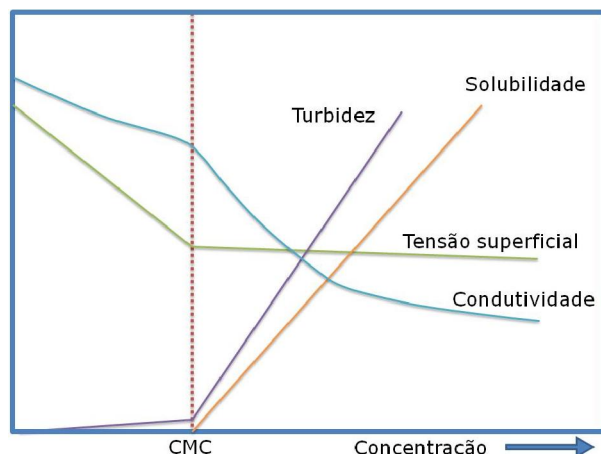


Figura 5.13 Representação esquemática da dependência com a concentração de algumas propriedades físico-químicas dos surfactantes iônicos [19].

Para baixa concentração, a maioria das propriedades é similar às de um eletrólito, com exceção da tensão superficial que diminui rapidamente com o aumento da concentração de surfactante. Para uma concentração mais elevada (acima do CMC – que é diferente para diferentes surfactantes), a tensão superficial mantém-se quase inalterável, enquanto a turbidez aumenta.

Há várias técnicas que nos podem ajudar a determinar o CMC. As mais utilizadas são as medidas da tensão superficial e da solubilidade. As medidas da condutividade elétrica e iônica, espectroscopia de fluorescência e ressonância nuclear magnética (RNM), também dão resultados fiáveis.

O CMC diminui com o aumento da cadeia de alquilos. Nos surfactantes não-iônicos é mais baixo que nos iônicos, sendo ligeiramente mais elevado nos catiónicos que nos aniônicos [8].

Em geral, o ponto CMC aumenta com o aumento da temperatura, exceto para os não iônicos, onde diminui com o aumento da temperatura.

5.4.3. Tensão superficial

Uma das propriedades que as superfícies dos líquidos apresentam é a sua tendência para formar gotas esféricas, minimizando a sua área superficial (é necessária energia para criar superfície) [20].

Uma interface é a superfície geométrica que delimita dois meios distintos (água/ar, água/óleo, etc.). Nesta definição está implícito que uma interface não tem espessura nem rugosidade [21]. Mas, a realidade é mais complexa. A separação de dois meios imiscíveis depende das interações, entre as moléculas de cada meio.

Uma observação microscópica, da interface entre dois meios, assemelha-se à do esquema da figura 5.14. a).

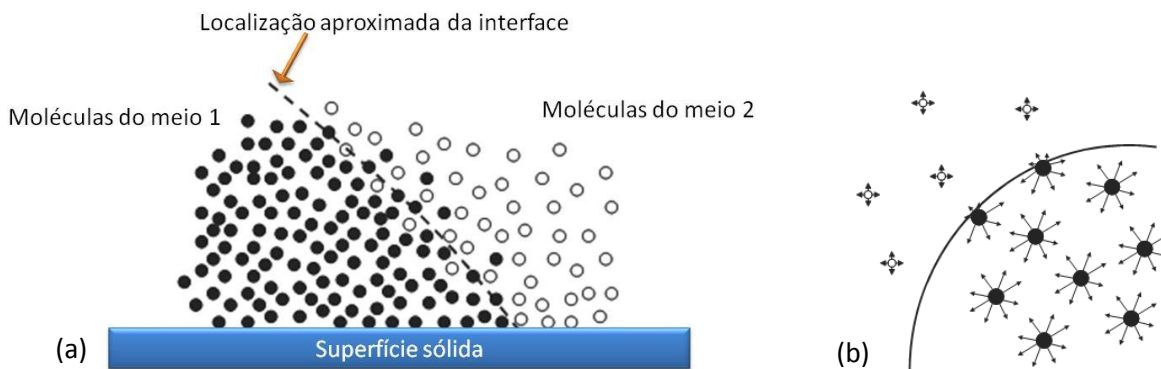


Figura 5.14 (a) Vista esquemática de uma interface entre dois meios, a nível molecular; (b) Esquema simplificado das moléculas próximas da interface água/ar [21].

Em volume, as moléculas possuem forças de interação com todas as suas moléculas vizinhas, enquanto na interface, metade dessas interações desaparecem (figura 5.14.b). São interações atrativas de van der Waals (nos líquidos orgânicos), ou pontes de hidrogénio (no caso dos líquidos polares) [21]. Esta assimetria é a origem da energia livre da superfície, sendo definida pela tensão superficial.

A quantidade de energia necessária para criar uma superfície por unidade de área é então denominada de **Energia livre da superfície** ou **Tensão superficial**.

A tensão superficial aumenta com o aumento da atração intermolecular e com a diminuição do tamanho molecular e está relacionada com as forças atrativas entre moléculas, possuindo as dimensões de energia por unidade de superfície (J/m^2 ou N/m). Esta tensão pode ser estimada, tendo em consideração a energia coesiva das moléculas.

A tensão superficial é uma medida direta da perda de energia de uma molécula na interface, podendo ser calculada pela seguinte expressão, tendo em consideração que U é a energia coesiva total da molécula, δ_m é a dimensão característica da molécula e δ_m^2 é a superfície molecular associada [21]:

$$\gamma \approx \frac{U}{2\delta_m^2} \quad \text{Equação 5.1}$$

Esta expressão mostra que a tensão superficial é importante para os líquidos com uma grande energia coesiva e pequena dimensão molecular. Por esta razão, o mercúrio possui uma tensão superficial muito elevada e o óleo e os líquidos orgânicos possuem uma tensão superficial baixa.

A tensão superficial dos diferentes líquidos pode variar com a variação da temperatura e adição de surfactantes. Diminui com o aumento da temperatura, tendendo para zero quando é atingida uma temperatura crítica (ponto de evaporação).

Na tabela 5.6, estão os valores da tensão superficial de alguns líquidos.

Em sistemas aquosos, a adição de um determinado componente pode afetar a tensão superficial de três formas diferentes, como o mostrado na figura 5.15.

Com a adição de surfactantes, há uma grande diminuição na tensão superficial, para concentrações mais elevadas, até se atingir o CMC. A partir desta concentração, a tensão superficial mantém-se praticamente constante. Esta elevada diminuição da tensão superficial é devida a uma forte adsorção do surfactante na interface líquido-ar. Para concentrações mais elevadas que o CMC, o surfactante que for adicionado vai formar

micelas, mantendo a atividade dos unímeros mais ou menos constante. Por esta razão, a tensão superficial não sofre grandes alterações acima do CMC [8].

Tabela 5.6 Tensão superficial (mN/m) de alguns líquidos, à temperatura de 25 °C [22, 23].

| Líquido | Tensão superficial (mN/m) |
|----------------|---------------------------|
| Água | 72,8 |
| Etanol | 22 |
| Acetona | 25,2 |
| Benzeno | 28,9 |
| Etileno glicol | 47,7 |
| Acetonitrile | 28,7 |
| Glicerol | 64,0 |
| Ácido acético | 27,1 |
| Metanol | 22,7 |
| Dimetil-éter | 17 |
| Mercurio | 480 |

Os eletrólitos, quando adicionados a soluções aquosas, normalmente causam um aumento da tensão superficial da solução. Este efeito ocorre porque o eletrólito é repellido da superfície e há uma desadsorção dos iões da interface líquido-ar.

Se for adicionado um composto orgânico a uma solução aquosa (como o etanol), a tensão superficial diminui ligeiramente, com o aumento da concentração, devido à adsorção preferencial das moléculas orgânicas na interface líquido-ar [8].

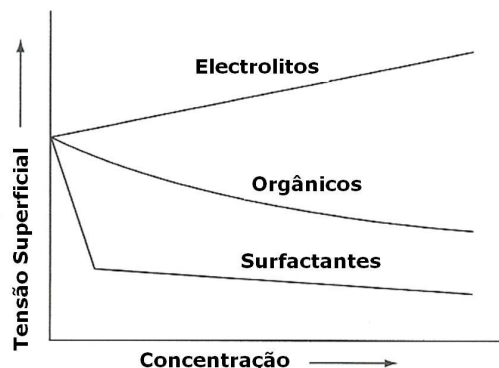


Figura 5.15 Efeito sobre a tensão superficial quando é adicionado um componente a uma solução aquosa.

A relação entre a tensão superficial e a adsorção de um surfactante a uma interface líquido-ar pode ser descrita pela equação de Gibbs [8]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad \text{Equação 5.2}$$

em que Γ , representa a adsorção do surfactante, γ a tensão superficial, R a constante dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J/mol.k}$), T a temperatura e a é a atividade do soluto no volume. Como a atividade de um surfactante na solução é muito baixa, quando a concentração é muito inferior ao CMC, pode ser substituída pela concentração do surfactante, C_s . Assim, temos [8]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_S}$$

Equação 5.3

O ponto CMC pode ser determinado através da medida da tensão superficial em função da concentração de surfactante. Os aditivos exibem uma curva típica, como a mostrada na figura 5.16.

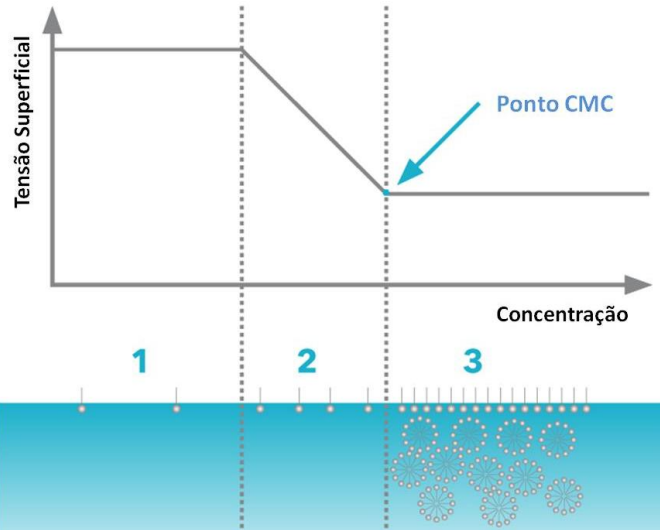


Figura 5.16 Esquema ilustrativo da variação da tensão superficial em função da adição de surfactante à solução [24].

Inicialmente, as moléculas do surfactante, dispõem-se à superfície da solução. Durante esta fase, a tensão superficial diminui linearmente, com o logaritmo da concentração do surfactante.

Quando é atingido o CMC e a superfície está saturada com as moléculas de surfactante, qualquer adição de surfactante não irá influenciar o valor da tensão superficial, mantendo-se esta constante [25].

5.5. ELETRO-IMPREGNAÇÃO EM UM DIELÉTRICO

A eletro-impregnação, quando aplicada a elétrodos revestidos com materiais isolantes e a gotas condutoras, possibilita uma grande variação (reversível) dos ângulos de contacto, abrindo diferentes campos de aplicação na área da biologia e da microfísica [6].

Este processo foi definido como uma modificação do ângulo de contacto, entre o sólido e o eletrólito, devida à aplicação de uma diferença de potencial, entre ambos. Este comportamento foi explicado pela primeira vez por Gabriel Lippmann, em 1875, que reconheceu que uma carga eletrostática externa pode modificar significativamente as forças de capilaridade numa interface. Ao observar a subida da capilaridade do mercúrio, na presença de carga elétrica, desenvolveu o princípio da eletro-capilaridade e da eletro-impregnação num dielétrico (EWOD – Electrowetting On Dielectric) [26].

Este fenómeno pode ser definido pela equação de Lippmann-Young [27]:

$$\cos \theta_C - \cos \theta_0 = \frac{C}{2\gamma_{LG}} V^2$$

Equação 5.4

em que θ_0 é o ângulo de contacto inicial, θ_C é o ângulo de contacto após a aplicação de um potencial, γ_{LG} é a tensão superficial entre o líquido e o gás, V é a tensão aplicada e C é a capacidade do dielétrico que separa o elétrodo e a gota de líquido.

A equação demonstra que o ângulo de contacto de uma gota condutora com o substrato diminui quando é aplicado um campo elétrico. Este efeito é mais facilmente visível se a superfície for hidrofóbica, como é mostrado na figura 5.17.



Figura 5.17 Modificação do ângulo de contacto, por aplicação de eletro-impregnação no dielétrico: (a) sem campo elétrico aplicado, (b) com campo elétrico aplicado [27].

A aplicação da técnica de eletro-impregnação, numa camada isolante colocada sobre material condutor, foi estudada pela primeira vez por Bruno Berge, em 1993 [28].

Na figura 5.18, podemos ver dois esquemas que representam a aplicação de eletro-impregnação (ou eletro-capilaridade) entre um material condutor e um eletrólito (figura 5.18 a)) e entre um material isolante e um eletrólito (figura 5.18 b)).

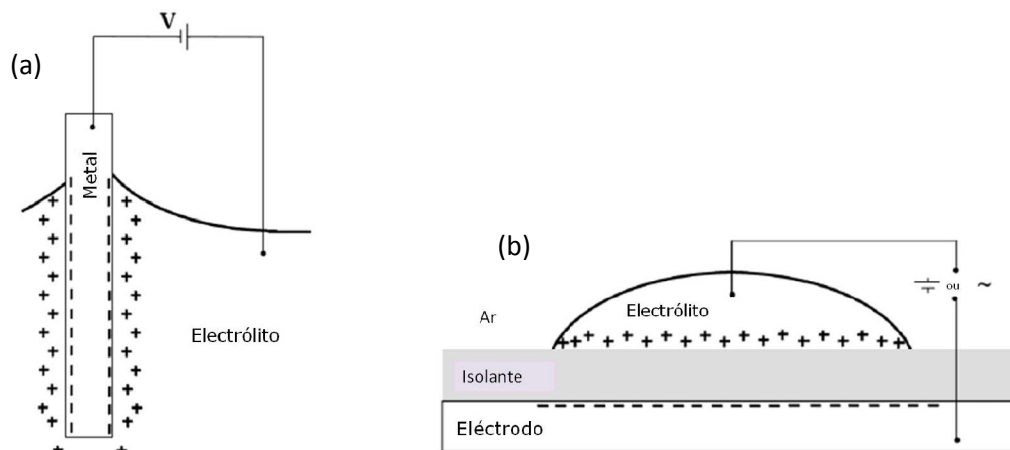


Figura 5.18 Esquema de eletro-capilaridade entre (a) o metal e o eletrólito; (b) entre um material isolante e um eletrólito [6].

Este fenómeno pode ser compreendido se considerarmos as forças que resultam do campo elétrico aplicado.

Ao aplicar-se um campo elétrico entre um líquido e uma superfície metálica revestida por uma camada dielétrica, forma-se uma dupla camada de cargas elétricas à superfície do dielétrico, que vai originar uma diminuição da tensão superficial entre o líquido e o sólido e uma diminuição do ângulo de contacto [26].

O campo, na extremidade da gota do eletrólito, tem tendência a empurrar a gota na direção do eléctrodo, originando uma diminuição do ângulo de contacto e um aumento da área de contacto da gota com a superfície [28].

As cargas elétricas, estão colocadas na interface líquido-sólido e líquido-gás, numa zona que corresponde à espessura do dielétrico, como está esquematizado na figura 5.19.

O valor do ângulo de contacto depende do valor da tensão aplicada.

A tensão superficial, entre o sólido e o líquido, diminui com o aumento da tensão aplicada, de acordo com a seguinte equação [26]:

$$\gamma_{SL}(V) = \gamma_{SL} - \frac{1}{2}CV^2 \quad \text{Equação 5.5}$$

em que γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido e o líquido sem tensão aplicada e $\gamma_{SL}(V)$, é a tensão superficial entre o sólido e o líquido quando é aplicada uma tensão.

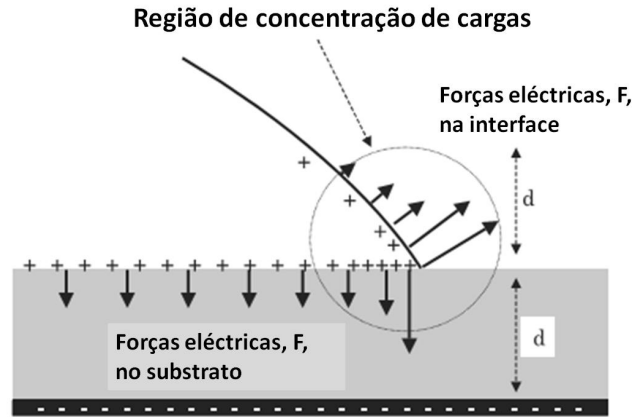


Figura 5.19 Desenho da distribuição da carga elétrica na extremidade da gota de líquido [26].

Na figura 5.20, está (em esquema) a variação da tensão superficial, entre o sólido e o líquido, e a variação do ângulo de contacto, com a variação da tensão aplicada.

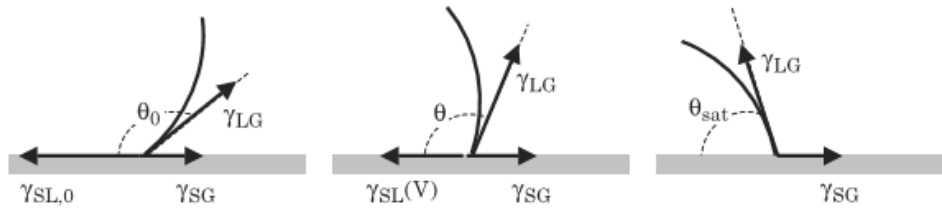


Figura 5.20 Diminuição do ângulo de contacto dependendo da tensão superficial aplicada: (a) sem tensão aplicada, o ângulo de contacto é determinado pela Lei de Young; (b) o ângulo de contacto diminui com o aumento da tensão aplicada; (c) valor mínimo do ângulo de contacto [26].

A tensão superficial entre o sólido e o líquido tende para zero, de acordo com a seguinte equação [26]:

$$\cos \theta(V) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}(V)}{\gamma_{LG}} \quad \text{Equação 5.6}$$

À medida que a tensão aplicada aumenta, a tensão superficial entre o sólido e o líquido diminui e o ângulo de contacto diminui, de acordo com a equação 5.6.

No limite, obtemos $\gamma_{SL}(V) = 0$, valor mínimo do ângulo de contacto, denominado *ângulo de contacto de saturação*, θ_{sat} , determinado por [28]:

$$\cos \theta_{sat} = \frac{\gamma_{SG}}{\gamma_{LG}} \quad \text{Equação 5.7}$$

Como podemos perceber, ao longo deste capítulo, muitos são os parâmetros que influenciam a cobertura do dielétrico com a camada semicondutora de dióxido de manganês e, por conseguinte, a capacidade do condensador.

Seria muito difícil abordar todos estes fatores, na realização deste trabalho.

Ao longo destes 5 anos, concentrámos o nosso trabalho na formação da camada catódica e na influência que os surfactantes têm sobre esta. Fizemos, no entanto, uma pequena abordagem à utilização de eletro-impregnação e à variação de alguns parâmetros na formação da camada dielétrica, como o tipo de eletrólito (ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido fosfórico), a concentração do eletrólito utilizado, a temperatura e a densidade de corrente utilizada.

5.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] V.M. Orlov, V.N. Kolosov, T. Y. Prokhorova, M.N. Miroshnichenko, V.V. Sukhorukov, V.P. Maslov, **"Production of Tantalum Capacitor Powders with a Large Specific Surface Area"**, *Inorganic Technology*, vol 8, nº2, 2007, pp. 62-65.
- [2] http://www.hcstarck.com/en/home/development/refractory_metals.html, acedido em Julho de 2011.
- [3] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Masheder, H. Habazaki, K. Shimizu, **"Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C"**, *Electrochimica Acta*, vol.47, 2002, pp. 2761-2767.
- [4] **"Impregantion of Tantalum Anodes - Black Art or Science"**, Randy Hann, Apresentação interna da Kemet, 2007.
- [5] S. Devaraj, N. Munichandraiah, **"The effect of nonionic surfactant triton X-100 during electrochemical deposition of MnO₂ on its capacitance properties"**, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, nº10, 2007, pp. A901-A909.
- [6] C. Quilliet, B. Berge, **"Electrowetting: a recent outbreak"**, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, 2001, pp. 34-39.
- [7] S.M. D'Alfonzo, **"Vacuum Impregnation"**, *American Metaseal Corp. of Maryland, Arbudas, Md.*, pp. 502-504.
- [8] **"Surfactants and Polymers in aqueous solution"**, Krister Holmberg, et al., John Wiley & Sons cop., 2003, England, pp. 1-4, 10-24, 40-44, 338-342.
- [9] http://pt.wikipedia.org/wiki/Composto_alif%C3%A1tico, acedido em Janeiro de 2010.
- [10] <http://www.d-foam.com/Foam.html>, acedido em Setembro de 2011,
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Langmuir%E2%80%93Blodgett_film, acedido em Setembro de 2011.
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Surfactant.jpg>, acedido em Setembro de 2011.
- [13] <http://www.ias.ac.in/resonance/March2004/pdf/March2004p42-49.pdf>, acedido em Janeiro de 2010.
- [14] <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/33/96833-004-391C4E1B.jpg>, acedido em Janeiro de 2010.
- [15] http://www.nist.gov/physlab/div844/grp00/images/Heilweil_RMs_1.jpg, acedido em Janeiro de 2010.

-
- [16] <http://www.rutlandbio.com/wp-content/uploads/2009/04/Scan100171.JPG>, acedido em Janeiro de 2010.
 - [17] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/bookshelf/br.fcgi?book=mcb&part=A285&rendertype=figure&id=A305>, acedido em Janeiro de 2010.
 - [18] http://4.bp.blogspot.com/_5IS5FiuvMMY/RmQ2OnfD5MI/AAAAAAAAAGQ/GJ3ZNakqdN4/s400/vesicle.jpg, acedido em Janeiro de 2010.
 - [19] B. Lindman and H. Wennerstrom, **"Topics in Current Chemistry"**, Vol. 87, Springer-Verlag, Berlim, 1980, p.6
 - [20] **"Surface Tension and Gibbs Adsorption Isotherm"**, disponível em chemweb.calpoly.edu/jhagen/CMC_Surface_Tens.pdf, acedido em Setembro de 2011.
 - [21] **"Microdrops and digital microfluidics"**, Jean Berthier, William Andrew Inc, 2008, pp. 9-10.
 - [22] <http://www.surface-tension.de>, acedido em Setembro de 2011.
 - [23] J.J. Jasper, **"Surface Tension of Common liquids"**, *Phys. Chem. Ref. Data*, vol.1, 1972, pp.841.
 - [24] <http://www.attension.com/critical-micelle-concentration.aspx?gclid=CI7Fp6jskqsCFQJO4Qodx1MkxQ>, acedido em Setembro de 2011.
 - [25] <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/surface-tension/cmc-measurement.html?type=98>, acedido em Setembro de 2011.
 - [26] **"Microdrops and digital microfluidics"**, Jean Berthier, William Andrew Inc, 2008, pp. 161-184.
 - [27] O. Raccurt, J. Berthier, P. Clementz, M. Borella, M. Plissonnier, **"On the influence of surfactants in electrowetting systems"**, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, nº11, 2007, pp. 2217.
 - [28] <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrowetting>, acedido em Setembro de 2011.

Capítulo 6. Produção dos condensadores e técnicas de caracterização

- Todo o grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação -

*John Dewey - Filósofo e pedagogo Norte Americano
(1859 - 1952)*

Capítulo 6. **PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

Todos os condensadores foram produzidos nas instalações da Kemet, em Évora, com o equipamento laboratorial e as máquinas da produção. Estudámos diversos surfactantes, fazendo variar alguns parâmetros normalmente utilizados na produção da camada semicondutora.

As soluções de nitrato de manganês, com o surfactante adicionado, foram analisadas no CENIMAT, onde medimos os ângulos de contacto, as tensões superficiais e as análises de TGA/DSC.

As diferentes etapas do fabrico foram caracterizadas cóptica, estrutural e morfologicamente, por medidas de difração de raios X e recorrendo à microscopia cóptica e eletrónica de varrimento.

Por fim, medimos as variáveis elétricas ao longo do processo de fabrico e submetemos os condensadores a testes de vida, para verificar a sua fiabilidade.

Neste capítulo, fazemos uma breve descrição das variações em banhos alterados que realizámos e descrevemos as técnicas de caracterização dos diferentes materiais, assim como os testes elétricos de vida a que os condensadores finais foram sujeitos.

6.1. PRODUÇÃO DOS CONDENSADORES

Neste trabalho concentrámo-nos, sobretudo, no estudo da influência dos surfactantes, adicionados aos banhos de nitrato de manganês. Ainda abordámos a influência dos eletrólitos na formação da camada dielétrica de pentóxido de tântalo, onde variámos os seguintes parâmetros:

- tipo de eletrólito: ácidos fosfórico, sulfúrico e nítrico;
- temperaturas: 25°C, 65°C e 85°C;
- densidade de corrente: 0,125 A, 0,25 A e 0,5 A;
- concentrações: 0,8% e 5% (em volume) de ácido fosfórico; 0,14% (em volume) de ácido sulfúrico e 0,104% de ácido nítrico.

Realizámos as formações em laboratório, tendo depois os condensadores seguido o processo normal de produção, até à formação das camadas de contacto. Como eram em quantidades pequenas, não foram encapsulados, tendo as propriedades elétricas e o fator de cobertura sido medidos, após a formação das camadas de contacto.

No estudo da influência dos surfactantes, no fator de cobertura, inicialmente em laboratório, utilizámos ânodos de 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzidos com pó de 150k CV/g e 80k CV/g. Com os resultados positivos obtidos, alargámos os testes a mais famílias, numa tentativa de utilizar o surfactante na produção de todos os condensadores.

As imersões dos condensadores, produzidos com banhos alterados, foram efetuadas em laboratório e as pirólises nas máquinas da produção, as TFPs. As referências utilizadas para comparação foram produzidas na íntegra nas máquinas da produção da Kemet.

Testámos diferentes surfactantes, adicionados aos banhos de menor densidade de nitrato de manganês. Os surfactantes testados foram o nitrato de amónio, o POEA (amina gorda polietoxilada), o berol (éster alquil fosfato de potássio) e o triton X-100 (polioxietileno octil fenil éter).

Foi ainda monitorizada a influência da aplicação de tensão, durante o processo de imersão, denominada de "eletro-impregnação".

De seguida, fazemos uma breve descrição dos parâmetros alterados, em cada ensaio realizado com os diferentes surfactantes.

- Nitrato de amónio

O nitrato de amónio (NH_4NO_3) não pertence ao grupo dos surfactantes. É considerado como um eletrólito, que foi adicionado aos banhos de nitrato de manganês.

Os ânodos testados foram o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzidos com pó de 150k e 80k CV/g. Aferimos diferentes concentrações, 10g e 20g em um litro de nitrato de manganês e diferentes receitas de TFP.

Realizámos 3 DOEs (Design of Experience), cada um com a sua referência, para efeitos de comparação.

A referência deste tipo de ânodos efetua, no total, 16 banhos em nitrato de manganês: 14 em nitrato de baixa densidade (1,2 g/cm³) e 2 em nitrato de densidade ligeiramente mais elevada (1,3 g/cm³).

- Primeiro DOE - 4 variações. Testámos a referência e variámos o número total de banhos, quantidade de banhos com o NH_4NO_3 adicionado e a concentração de NH_4NO_3 adicionada ao nitrato de manganês.

- Segundo DOE - 4 variações. Mantivemos a referência e a concentração do NH_4NO_3 constante a 10 g por litro de nitrato de manganês. Variámos o número total de banhos e a quantidade de banhos com NH_4NO_3 adicionado.

- Terceiro DOE - 3 variações. Uma é equivalente à referência, mas com metade dos banhos, tendo sido realizada nas máquinas de produção e não em laboratório. Nas variações com NH_4NO_3 adicionado, mantivemos constante o número de banhos (metade da referência) e a concentração de NH_4NO_3 . Variámos a densidade do nitrato de manganês, normalmente utilizada, e a quantidade de banhos com NH_4NO_3 .

- POEA

O POEA, é um surfactante não iónico que, quando adicionado ao nitrato de manganês, origina a formação de um precipitado. Por esta razão, pensámos na introdução de um novo passo no processo de impregnação: lavar

os condensadores em água com o POEA dissolvido, imediatamente antes da sua imersão em nitrato de manganês.

Durante a impregnação, os ânodos realizam uma reformação do dielétrico, após cada duas pirólises. Este processo acontece em ácido acético, muito diluído. Assim, testámos também a adição de POEA nesta solução, durante o processo de reformação.

Para o teste do POEA, utilizámos o 150 μ F/10V produzido com pó de 150k CV/g.

Testámos duas concentrações de POEA (0,1 % e 0,6 %, em volume), adicionadas a água, para "lavar" os ânodos, antes de cada imersão, com secagem e sem secagem, e à solução de reformação, também com secagem e sem secagem. Realizámos 3 DOEs.

- No primeiro DOE, testámos duas concentrações, diferentes para cada variação (0,1% e 0,6%), que foram adicionadas à solução de reformação e à água, para lavagem dos condensadores.

Variação 1 - os 4 primeiros banhos, fizeram reformação com POEA, sem secagem. A restante sequência de imersões foi feita na máquina.

Variação 2 - os 4 primeiros banhos, realizaram a reformação com o POEA, mas com secagem, efetuando os restantes banhos na máquina.

Variação 3 - os ânodos foram lavados em água com POEA, antes das primeiras 4 imersões, sem secagem. Na variação 4, foram secos, após a lavagem, antes da imersão em nitrato de manganês.

- No segundo DOE, realizámos duas referências: com a receita normal de TFP (reformação após cada duas pirólises) e uma referência com reformação, após cada pirólise. Depois testámos as variações que apresentaram os melhores resultados, em termos de cobertura, no 1ºDOE (VAR 1 e VAR 2) e testámos uma receita com metade dos banhos (VAR 3).

- O terceiro DOE tentou analisar a utilização de banhos de nitrato de manganês, com diferentes densidades. Avaliámos a utilização do POEA, adicionado a água, para lavagem dos condensadores, com e sem secagem, em nitrato de manganês mais denso.

- Berol

É um surfactante não iónico. Foi adicionado em diferentes concentrações, ao nitrato de manganês e testado em simultâneo com a eletro-impregnação. Utilizámos as tensões de 2V, 10V e 20V.

Em 3 DOEs, variámos os seguintes parâmetros: concentração do surfactante, tensão a aplicar, durante o processo de imersão e adição em nitrato de manganês ou em água para lavar os ânodos.

- Primeiro DOE – 0,05 % de berol, adicionado a nitrato de manganês, com e sem a aplicação de 20V durante o processo de imersão.

- Segundo DOE - 0,05% e 0,5 % de berol, adicionado a água, para lavar os ânodos antes da imersão em nitrato de manganês. Foi ainda testada a aplicação de 10V e 20V, durante a imersão em nitrato de manganês.

- Terceiro DOE - 0,05% de berol, adicionado a água, para lavagem dos ânodos antes da imersão em nitrato de manganês. Foram testadas as tensões de 2V e 10V, com e sem lavagem em água com berol.

- Triton

O triton é um surfactante não iónico e foi adicionado, diretamente, ao nitrato de manganês. Testámos dois tritons diferentes: X-100 e X-405.

Inicialmente, utilizámos apenas o triton X-100 nos ânodos 150 μ F/10 V, produzidos com pó de 150k CV/g e 80k CV/g, com as imersões realizadas em laboratório e as pirólises nas máquinas de produção. Planeámos vários DOEs, para verificar a eficácia do triton, na melhoria da cobertura.

- Primeiro DOE - 0,05 % e 0,5% de triton X-100, adicionado ao nitrato de manganês. Testámos a tensão de 10V, aplicada durante o processo de imersão em nitrato de manganês, com e sem a adição de triton.

Como este surfactante apresentou bons resultados, logo no 1ºDOE, testámo-lo diretamente nas máquinas de produção (as imersões foram realizadas nas máquinas e não em laboratório). Com a introdução do surfactante, na produção, e como a máquina ficava em uso exclusivo, pudemos introduzir mais famílias de condensadores.

Efetuámos vários testes, onde variámos a temperatura dos banhos e das pirólises, o número de banhos em nitrato de manganês e o tipo de triton utilizado: triton X – 100 e triton X – 405.

Face à excessiva formação de espuma, devida à utilização do surfactante, testámos um anti-espuma, adicionado à solução de nitrato de manganês, juntamente com a adição do triton.

Em todas as variações, medimos o fator de cobertura dos condensadores, assim como os parâmetros elétricos, o ESR, o DF e o LC.

No capítulo 7, onde apresentamos os resultados obtidos, analisaremos em mais detalhe, as variações realizadas em cada DOE, para cada surfactante.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para melhor percebermos o que pode ou não influenciar o processo de impregnação de um condensador, foi necessário caracterizar as soluções que utilizámos, assim como o próprio condensador e as diferentes camadas que o constituem.

6.2.1. Ângulos de contacto e tensão superficial

O trabalho que realizámos baseou-se muito na alteração da tensão superficial, entre o nitrato de manganês e o dielétrico e, consequentemente, na variação do seu ângulo de contacto.

Para medir a tensão superficial e o ângulo de contacto, utilizámos o equipamento “OCA 15 plus”, da Dataphysics (figura 6.1), existente nos laboratórios do CENIMAT.

Este equipamento é controlado por software e possui uma câmara de alta resolução, que permite:

- medir o ângulo de contacto, dinâmico ou estático, pelos métodos de gota pendente e queda de gota.

- caracterizar a molhabilidade, pelo método de lamela, de qualquer líquido, pasta ou polímero.
- conhecer a energia superficial das superfícies e suas componentes de trabalho e de adesão.
- avaliar a tensão superficial e interfacial pelo método da gota pendente (pela análise da forma da gota).



Figura 6.1 Equipamento “OCA 15 plus”, da Dataphysics, para medidas do ângulo de contacto e tensão superficial, existente no CENIMAT [1].

- Medidas de ângulo de contacto

O ângulo de contacto permite-nos demonstrar a relação que existe entre as propriedades físicas e químicas de uma superfície.

A molhabilidade é definida como a habilidade que um fluido tem em cobrir uma superfície e pode variar tanto com a densidade da monocamada como com o seu grau de ordem. Pode ainda variar com a polaridade dos grupos funcionais da monocamada superficial [2].

Através das medidas do ângulo de contacto, é possível determinar a energia superficial livre das monocamadas em função da tensão superficial de uma série de líquidos.

Existem, essencialmente, dois métodos, para a medida de ângulos de contacto: o da queda de gota e o da gota pendente.

No **método de queda de gota**, a gota de um líquido, quando é colocada sobre uma superfície sólida, pode espalhar-se aumentando a área interfacial líquido - sólido e líquido - gás. Em simultâneo, diminuem a área interfacial sólido - gás e o ângulo de contacto θ_c entre a gota e a superfície. O valor de θ_c pode ser visto como um compromisso entre a tendência da gota em se espalhar, para cobrir a superfície do sólido, e a sua tendência em se contrair, minimizando a sua superfície [3].

O ângulo de contacto é o resultado das tensões interfaciais (energia livre das superfícies) entre o líquido e o sólido rodeados de vapor (figura 6.2) e a sua medida está de acordo com a equação de Young, que é dada por [4]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c$$

Equação 6.1

em que γ_{SG} é a energia livre da superfície do sólido, γ_{SL} é a energia interfacial livre entre o líquido e o sólido, γ_{LG} é a energia livre da superfície do líquido e θ_c é o ângulo de contacto entre a superfície do líquido e a superfície do sólido.

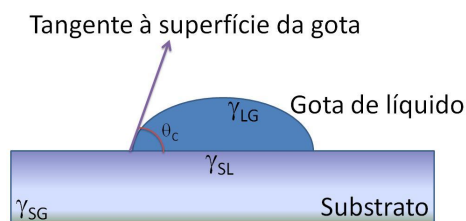


Figura 6.2 Modelo de Young da medida do ângulo de contacto de uma gota de líquido numa superfície sólida, mostrando a relação entre as três tensões interfaciais (sólido e líquido, sólido e vapor e líquido e vapor) e o ângulo de contacto.

Na figura 6.3, temos duas gotas do mesmo líquido, espalhadas em diferentes superfícies. A tensão superficial entre o líquido e o sólido é mais elevada no primeiro exemplo. A segunda superfície tem uma tensão superficial mais baixa, o líquido espalha-se muito mais facilmente, apresentando um ângulo de contacto menor.

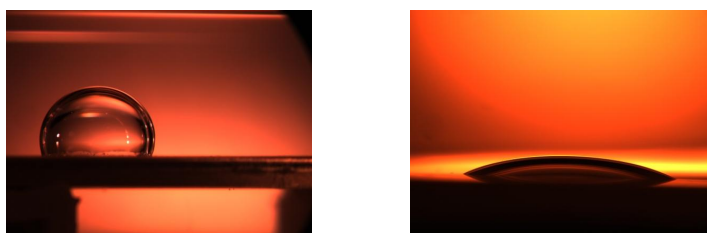


Figura 6.3 Gota de líquido, sobre uma superfície, com diferentes valores de tensão superficial [5].

O espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida depende tanto das propriedades do líquido como das do sólido.

A partir da observação do ângulo de contacto podem ser determinadas algumas propriedades físicas e interações entre o sólido e o líquido, como a molhabilidade, a afinidade, a aderência e a repelência. Avaliações típicas são mostradas na figura 6.4 [4].

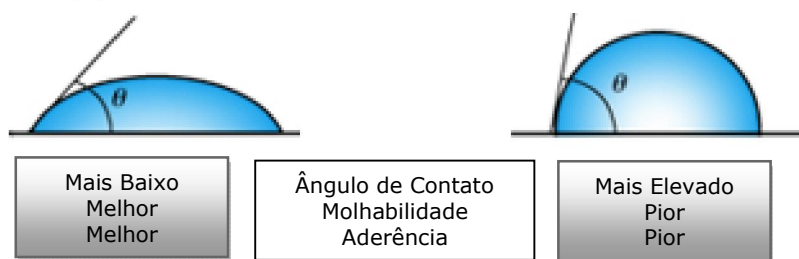


Figura 6.4 Esquema representativo de algumas propriedades físicas de interfaces com diferentes tensões superficiais.

- Medidas da tensão superficial de um líquido

Há dois métodos muito utilizados na medida da tensão superficial de um líquido: o método da gota pendente e o da placa de Wilhelmy.

O **método da gota pendente** consiste na medida experimental de apenas dois parâmetros da gota, que está pendente na ponta de uma agulha: a medida do diâmetro equatorial da gota, D , e o diâmetro d_g , medido a distância D do topo da gota.

Na figura 6.5 temos o esquema da medida da tensão superficial de um líquido, pelo método da gota pendente.

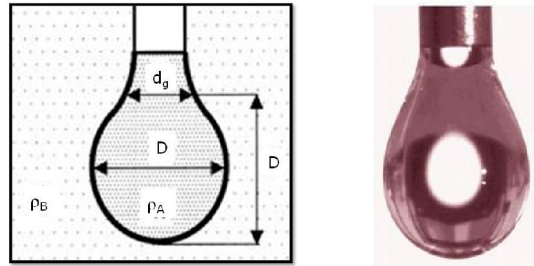


Figura 6.5 Esquema utilizado no cálculo da tensão superficial de um líquido através do método de gota pendente [6, 7].

A tensão superficial pode ser calculada a partir da seguinte equação [6]:

$$\gamma_l = \frac{\Delta \rho g D^2}{H} \quad \text{Equação 6.2}$$

em que **D** é o diâmetro equatorial da gota de líquido pendente, **g** é a constante gravitacional, **Δρ** é a diferença entre a densidade do líquido, ρ_A , e a densidade da atmosfera envolvente, ρ_B . **H** é um parâmetro que depende do valor do “**Fator de Forma**”, que é dado por $S = d_g/D$.

O valor **1/H** pode ser calculado através da seguinte fórmula empírica [6]:

$$\frac{1}{H} = \frac{B_4}{S^4} + B_3 S^3 - B_2 S^2 + B_1 S - B_0 \quad \text{Equação 6.3}$$

Onde: **B_i** (i = 0, 1, 2, 3, 4) e **A** são constantes empíricas cujo valor depende da gama do valor de **S** (na tabela 6.1).

Tabela 6.1 Valores das constantes empíricas, em função do valor de **S**, utilizadas para o cálculo de **H**, através da equação 6.3 [6].

| S | A | B4 | B3 | B2 | B1 | B0 |
|--------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|
| 0,401 – 0,46 | 2,56651 | 0,32720 | 0 | 0,97553 | 0,84059 | 0,18069 |
| 0,46 – 0,59 | 2,59725 | 0,31968 | 0 | 0,46898 | 0,50059 | 0,13261 |
| 0,59 – 0,68 | 2,62467 | 0,31522 | 0 | 0,11714 | 0,15756 | 0,05285 |
| 0,68 – 0,90 | 2,64267 | 0,31345 | 0 | 0,09155 | 0,14701 | 0,5877 |
| 0,90 – 1,00 | 2,84636 | 0,30715 | - 0,69116 | - 1,08315 | - 0,18341 | 0,20970 |

Outra técnica para o cálculo da tensão superficial de um líquido é o **método da placa de Wilhelmy** (figura 6.6).

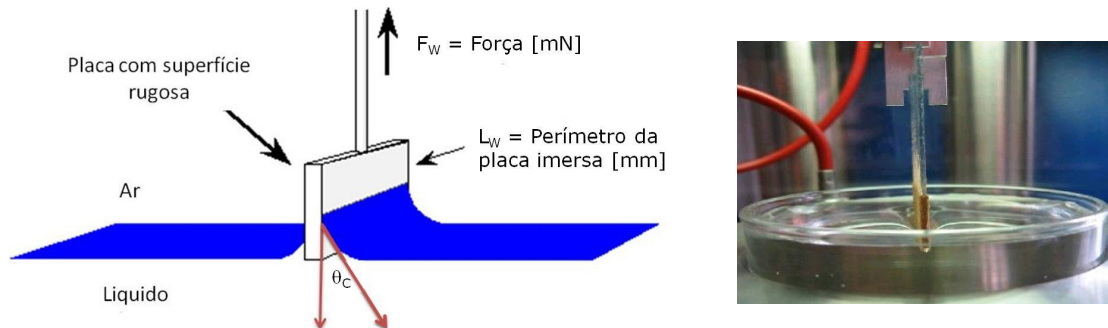


Figura 6.6 Esquema representativo do método da placa de Wilhelmy para medidas da tensão superficial de líquidos [8, 9].

Neste método, uma placa muito fina, normalmente de vidro ou de platina, é orientada perpendicularmente à interface do líquido, medindo-se a força necessária para emergir a placa do líquido [10].

As placas utilizadas nas medidas de tensão superficial são normalmente rugosas, para garantir uma completa molhabilidade. A força exercida na placa é medida por um tensiómetro ou por uma microbalança, sendo depois possível o cálculo da tensão superficial do líquido, recorrendo à equação de Wilhelmy [10]:

$$\gamma_l = \frac{F_w}{L_w \cdot \cos \theta_c} \quad \text{Equação 6.4}$$

em que F_w é a força exercida na placa, L_w é o perímetro da parte imersa, θ_c é o ângulo de contato entre o líquido e a placa. Para a maioria dos líquidos, é assumido que ocorre molhabilidade total, ou seja $\theta_c = 0^\circ$, ficando a equação 6.4 simplificada [8]:

$$\gamma_l = \frac{F_w}{L_w} \quad \text{Equação 6.5}$$

6.2.2. DSC e TGA

DSC (Differential Scanning Calorimetry) e TGA (Thermo – Gravimetric Analysis) são técnicas utilizadas na caracterização de algumas propriedades de diversos materiais, em função da temperatura. São exemplos [11]:

- temperatura de fusão;
- fração de cristalinidade;
- TG (transição vítrea - Glass Transition);
- temperatura de cristalização;
- temperatura de degradação;
- capacidade calorífica.

Fizemos o estudo das nossas soluções no equipamento de análises térmicas simultâneas (DSC/TGA) **STA 449 F3 Jupiter**, da Netzsch, existente nos laboratórios do CENIMAT (figura 6.7), que determina transformações relacionadas com a temperatura (e entalpias), em simultâneo com as variações de massa, ao longo do tempo (com o aumento de temperatura).

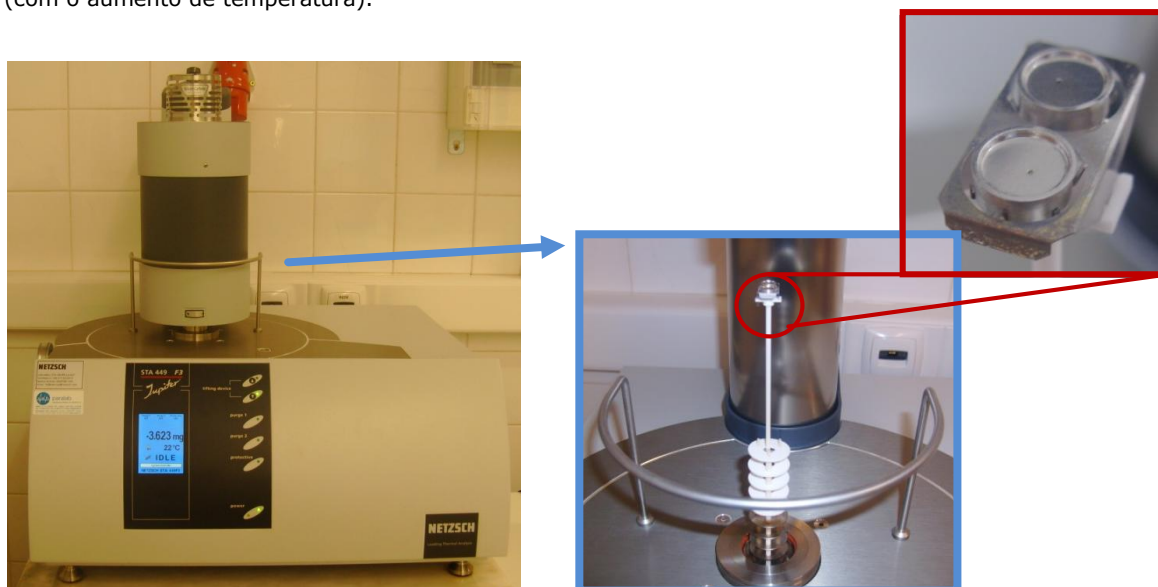


Figura 6.7 Equipamento de análises térmicas simultâneas (DSC/TGA) STA 449 F3 Jupiter, da Netzsch, existente no CENIMAT, da FCT/UNL.

Tem uma microbalança que avalia amostras até 35 g, com uma resolução de 1 μ g, podendo funcionar num intervalo de temperaturas que vai desde a temperatura ambiente até 1550°C.

Este equipamento, em termos de DSC, permite:

- medir temperaturas dos picos e inflexões; procura automática dos picos; entalpias de transformação; análise da transição vítrea; correção automática recorrendo à linha de base; determinação do OIT (Oxidative induction Time – Tempo de indução oxidativa) [12].

A análise de TGA, permite:

- quantificar a variação de massa; determinação automática dos degraus de perda de massa; pesagem da massa residual; medir temperaturas dos picos da 1ª e da 2ª derivadas da curva de variação de massa; correção automática, recorrendo à linha de base [12].

No CENIMAT, também é possível efetuar medidas de DSC/TGA, em ar ambiente ou em atmosfera de azoto, podendo ser utilizados, atualmente, cadinhos de alumínio (até 600 °C), platina/ródio (até 1350 °C) ou alumina (até 1500 °C).

- DSC – Differential Scanning Calorimetry

Sabemos que quando uma amostra sofre uma transformação física, como transições de fase, mais ou menos calor irá fluir.

A análise de DSC é uma técnica termo-analítica que mede a variação de calor da amostra em função da temperatura, comparando-a com a de referência [13]. A amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura, ao longo da experiência. Na figura 6.8 temos um esquema representativo de uma análise por DSC.

A quantidade de calor a fluir pela amostra depende se o processo é exotérmico ou endotérmico. Por exemplo, se tivermos uma amostra sólida que passa para a fase líquida, esta amostra irá necessitar de um fluxo de calor maior, quando comparado com a referência. Temos assim um processo endotérmico, pois a amostra absorve calor quando passa da fase sólida para a fase líquida. Da mesma forma, quando ocorre um processo exotérmico (como no caso de uma cristalização), a amostra necessita de um menor fluxo de calor, para elevar a sua temperatura [13].

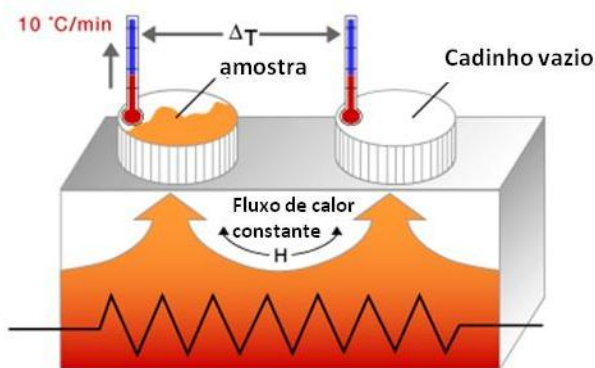


Figura 6.8 Esquema representativo de uma análise por DSC [14].

A DSC permite-nos medir a quantidade de calor absorvido ou libertado, durante estas transições. Na figura 6.9, é possível observar a ocorrência de alguns tipos de transições, obtidos por DSC.

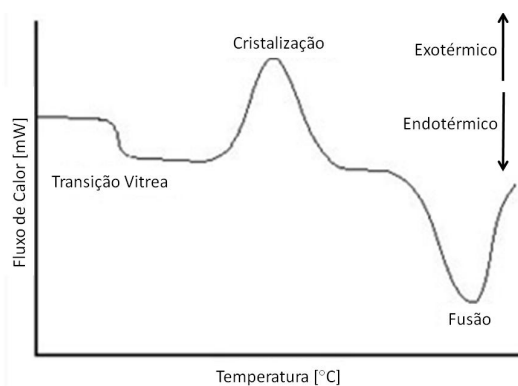


Figura 6.9 Curva esquemática, que demonstra como se evidenciam as diferentes propriedades do material numa curva DSC [15].

Com o estudo das transições, podemos determinar a temperatura e o fluxo de calor envolvido na fusão, na cristalização, na transição vítrea, oxidação, assim como em algumas reações químicas.

A transição vítrea pode acontecer à medida que a temperatura de um sólido amorfo aumenta. Estas transições aparecem como um “degrau”, na linha de base do sinal DSC. Este degrau é devido a uma variação na capacidade calorífica da amostra, não ocorrendo nenhuma mudança de fase. À medida que a temperatura aumenta, um sólido amorfo torna-se menos viscoso.

A uma determinada temperatura, as moléculas da amostra podem ganhar liberdade de movimento, de tal forma que se rearranjam na sua forma cristalina. Essa será a temperatura de cristalização (T_c). A transição de um sólido amorfo para cristalino é um processo exotérmico, traduzido num pico no sinal DSC.

Com o aumento da temperatura, a amostra acaba por se fundir. O processo de fusão é um processo endotérmico, na curva DSC [15].

Na tabela 6.2 estão descritos alguns picos que podem ocorrer na reação de uma determinada amostra.

Tabela 6.2 Tipo de picos que ocorre na amostra, numa análise de DSC [11, 16]

| | Reação | Tipo de Processo |
|----------------|-----------------------|-------------------------|
| Físico | Evaporação de água | Endotérmico |
| | Fusão dos sólidos | Endotérmico |
| | Transição cristalina | Exotérmico/Endotérmico |
| | Fusão | Endotérmico |
| | Sublimação | Endotérmico |
| | Transição vítrea | Alteração da linha base |
| | Capacidade calorífica | Alteração da linha base |
| Químico | Decomposição | Exotérmico/Endotérmico |
| | Oxidação | Exotérmico |
| | Reação redox | Exotérmico/Endotérmico |
| | Desidratação | Endotérmico |
| | Combustão | Exotérmico |
| | Polimerização | Exotérmico |
| | Pré-cura | Exotérmico |

A capacidade de determinar temperaturas de transição e entalpias torna a técnica DSC uma ferramenta essencial na produção de diagramas de fases, para vários sistemas químicos [13].

- TGA – Thermal Gravimetric Analysis

A análise termo-gravimétrica é uma técnica que oferece informação complementar à de DSC. Pode ser utilizada em materiais que exibam uma perda ou ganho de massa, devido a decomposição, oxidação ou perda de voláteis. É muito útil no estudo de materiais poliméricos, filmes, fibras, revestimentos e tintas, entre outros [13].

Com as medidas de TGA, sabemos a quantidade e a velocidade nas variações de massa da amostra, em função da temperatura ou do tempo, em atmosfera controlada, como o esquema mostrado na figura 6.10.

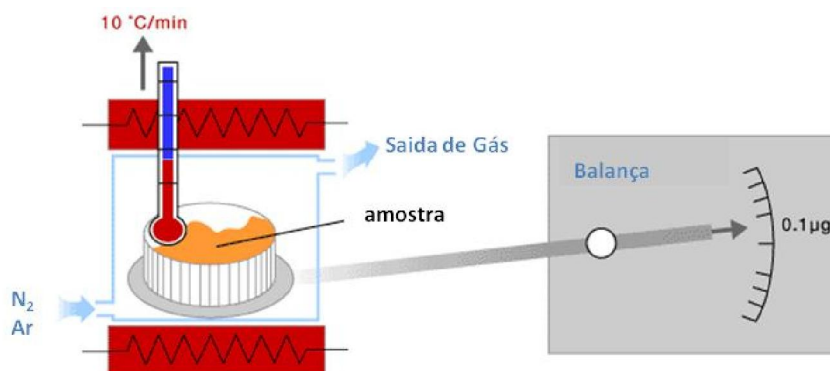


Figura 6.10 Esquema representativo de uma medida de TGA [17].

Fornecer informações que podem ser utilizadas na seleção de materiais para determinados fins ou aplicações ou para prever o comportamento do produto e melhorar a sua qualidade. É particularmente útil para:

- determinar a temperatura e a perda de massa em reações de decomposição, o que permite a análise quantitativa da sua composição. Pode ser utilizada para quantificar a água da amostra;
- analisar reações com o ar, oxigénio ou outros gases reativos;
- obter taxas de evaporação, assim como medir emissões voláteis de misturas de líquidos;
- definir o grau de pureza de um mineral, composto inorgânico ou material orgânico [18].

A figura 6.11 apresenta um exemplo de uma análise obtida por TGA, de uma amostra composta por diferentes materiais. Também é possível quantificar a fração de massa de cada um dos componentes da amostra, através da medida da sua perda de massa, pois cada composto possui uma temperatura de degradação ou evaporação diferentes.

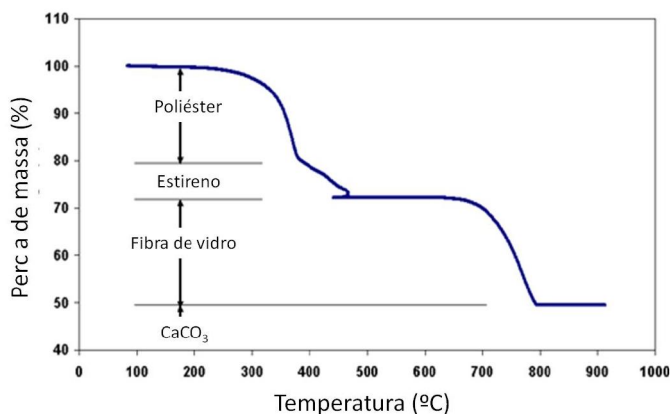


Figura 6.11 Exemplo de uma análise termo-gravimétrica [18].

6.3. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS CONDENSADORES DE TÂNTALO E DIÓXIDO DE MANGANÊS

Todos os condensadores produzidos, nas diferentes condições, foram caracterizados óptica, estrutural e morfologicamente. Observámo-los pelo microscópio ótico e realizámos medidas de difração de raios X e SEM com os equipamentos existentes no CENIMAT.

6.3.1. Microscópio ótico

O microscópio ótico permite a observação, aquisição de imagens e sua análise. Esta técnica possibilita uma visão ampliada do ânodo e em corte, sendo na maioria dos casos observável a condição de cobertura do dielétrico com o dióxido de manganês.

Utilizámos dois microscópios: o Olympus BX51, nos laboratórios do CENIMAT, e o Nikon Eclipse ME600, no laboratório da Kemet.

O Olympus BX51 possui 5 objetivas (5x, 10x, 20x, 50x e 100x), com ampliações compreendidas entre 50x e 1000x (figura 6.12). O Nikon Eclipse ME600 tem as objetivas 2.5x, 10x e 20x, com uma ampliação até 500x.



Figura 6.12 Fotografia do microscópio ótico Olympus BX51, existente nos laboratórios do CENIMAT [19].

Na figura 6.13 temos uma fotografia de um condensador de tântalo com dióxido de manganês, em corte e já encapsulado.

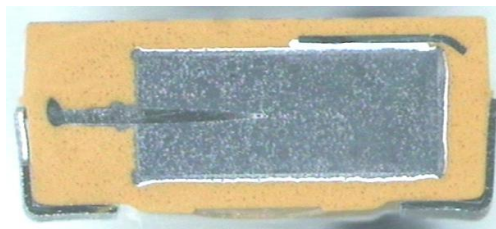


Figura 6.13 Fotografia de um ânodo em corte, obtida através do microscópio ótico Nikon Eclipse ME600, existente no laboratório da Kemet.

6.3.2. DRX

Na determinação da estrutura cristalina do dióxido de manganês, formado nos condensadores, recorreremos à técnica de difração dos raios X. Os ensaios foram realizados recorrendo ao difractómetro **X'Pert PRO MRD**, da PANalytica, existente no CENIMAT. Este equipamento funciona com uma radiação monocromática do cobre, $\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ (figura 6.14).



Figura 6.14 Difractómetro X'Pert PRO MRD, da PANalyticas, existente no CENIMAT [20].

Este difractómetro permite-nos as seguintes parametrizações:

- medida do ângulo de difração, pelo método de Bragg – Brentano, sendo aferidos os planos que estão paralelos à superfície da amostra. O ângulo de difração pode ir desde 5° até 90°.
- medidas de difração rasante (GIXRD – Grazing Incidence X-ray diffraction), onde se assegura que todo o feixe de raios X incide apenas na amostra (e não no substrato). A profundidade de penetração é mais reduzida, devido aos baixos ângulos da radiação incidente.
- medidas de micro-difração, na caracterização de amostras de tamanho muito reduzido, sendo analisado apenas um pequeno ponto da amostra. Dependendo do equipamento existente, é possível produzir um feixe incidente com um diâmetro de 100 μm .
- medidas em função da temperatura, permitindo obter informações de alterações estruturais na amostra, em função da temperatura, desde a temperatura ambiente até 1200 °C [20].

Esta técnica permite-nos conhecer a estrutura cristalina de um material, tensões na amostra, orientação cristalográfica do cristal, determinação de fases e do tamanho médio do grão dos filmes cristalinos ou policristalinos.

Quando uma substância cristalina é sujeita a um feixe de raios X, incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência (figura 6.15).

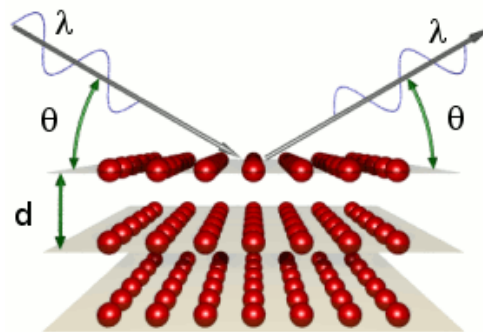


Figura 6.15 Esquema representativo da aplicação da lei de Bragg [21].

Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalográficos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência, traduzida pela lei de Bragg [22]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta_B$$

Equação 6.6

em que n é a ordem de difracção, sendo sempre um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distância entre planos cristalográficos e θ_B o ângulo de difracção de Bragg.

Submetendo uma amostra cristalina a raios X, com determinado comprimento de onda, e traçando um diagrama com a intensidade da radiação difratada, em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difracção, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, os quais são característicos dos materiais. Por comparação desses valores com os de tabelas é possível, deste modo, identificar as fases cristalinas presentes na amostra.

Na figura 6.16, temos um exemplo de um difratograma de raios X, obtido com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), a incidir na camada semicondutora de um condensador de Ta/MnO_2 .

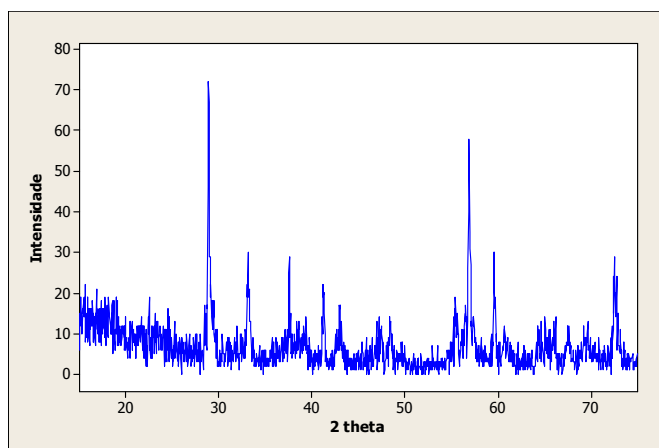


Figura 6.16 Difratograma, de um condensador de Ta/MnO_2 , obtido com uma radiação monocromática do cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$).

6.3.3. SEM- Scanning Electron Microscopy

Algumas das análises de microscopia eletrónica de varrimento, apresentadas neste trabalho, foram realizadas no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro, obtidas por meio de um microscópio electrónico de varrimento, S-1400 Hitachi. Este SEM pode ampliar a superfície de uma amostra até 500000x e trabalha com tensões de aceleração entre 0,2 e 30 kV, conseguindo-se resoluções até 1,5 nm.

As restantes análises de SEM, foram obtidas no CENIMAT, por meio do microscópio "**CrossBeam Workstation (SEM-FIB)**", da Zeiss Auriga. Este SEM consegue resoluções na ordem de 1,0 nm a 15 kV e trabalha com tensões de aceleração entre 0,1 e 30 kV (figura 6.17).

Para obter uma imagem com este tipo de microscópio, um feixe de eletrões com elevada energia varre a superfície da amostra, gerando eletrões secundários, eletrões retrodispersos e raios X, que são depois coletados por um detetor.

Normalmente, forma-se uma imagem com elevada resolução a partir dos iões secundários, dispersos pela superfície da amostra.

Os eletrões retrodispersos (BSE – Back Scattered Electrons) são normalmente refletidos da amostra, por dispersões elásticas. A intensidade do sinal BSE está muito relacionada com o número atômico (Z_a) da amostra. As imagens formadas pelo sinal BSE mostram-nos a distribuição dos diferentes elementos na amostra [23].



Figura 6.17 Fotografia do microscópio eletrónico de varrimento “CrossBeam Workstation (SEM-FIB)”, da Zeiss Auriga, existente no CENIMAT [23].

Os raios X são emitidos quando o feixe de eletrões remove um eletrão de uma camada mais interna da amostra. Um eletrão de elevada energia vai preencher a lacuna, libertando energia. Estes raios X característicos são utilizados na identificação da composição e na determinação da abundância de elementos na amostra.

Na figura 6.18, apresentamos um exemplo de uma imagem de um condensador de tântalo e dióxido de manganês, obtida por microscopia eletrónica de varrimento.

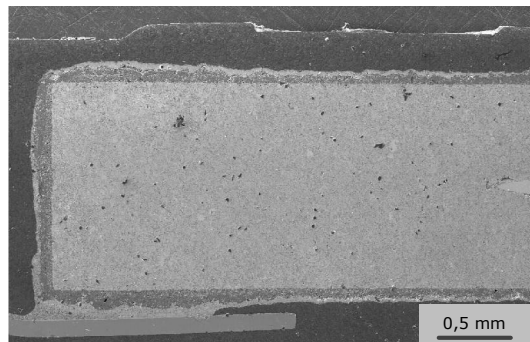


Figura 6.18 Microscopia eletrónica de varrimento de um condensador de tântalo e dióxido de manganês.

6.4. MEDIDA DO FATOR DE COBERTURA

Caracterizarmos o fator de cobertura teve grande importância para este trabalho. Foi com base nele que fomos decidindo o caminho a seguir, ao longo do projeto.

Este parâmetro foi medido em condensadores onde já tínhamos efetuado a camada de contacto, mas que ainda não estavam ligados ao terminal para serem encapsulados. Retirámo-los da barra e medimo-los isoladamente.

Sabemos que, qualquer superfície exposta à atmosfera fica recoberta por uma fina camada de moléculas de água, adsorvida. Este facto é adverso para os condensadores, uma vez que a humidade representa uma fonte de problemas e de possíveis mecanismos de falhas.

Um outro efeito, resultante da adsorção de água, é que quando está presente na camada catódica porosa é capaz de substituir o dióxido de manganês e, fazendo passar corrente até ao dielétrico, aumenta a capacidade de forma artificial, em pontos sem cobertura de dióxido. Este facto é tanto mais crítico quanto menores forem os poros do condensador, ou seja, quando se aumenta a densidade de prensagem ou se utiliza pó de elevado CV/g.

O método utilizado para medir o fator de cobertura é muito simples. Secamos os condensadores a 125°C, durante uma hora, para eliminar toda a água presente no interior dos seus poros. Após este tempo, medimos rapidamente a capacidade, C_{seco} , de modo a que não haja tempo para a água adsorver novamente no interior do condensador.

Obtida esta primeira medida da capacidade, os condensadores são colocados em água com uma temperatura aproximada de 100°C, durante uma hora, para que fiquem totalmente impregnados. Após este período de tempo, a capacidade, $C_{\text{impregnado}}$, é novamente medida.

O fator de cobertura dos condensadores pode então ser determinado recorrendo à seguinte expressão:

$$FC = \frac{C_{\text{seco}}}{C_{\text{impregnado}}} \times 100 \quad \text{Equação 6.7}$$

O valor da cobertura é expresso em percentagem.

Como a água conduz corrente elétrica, a medida da razão da capacidade dos condensadores secos com a capacidade dos impregnados com água vai-nos dar uma ideia do espaço vazio no interior dos ânodos e, assim, da cobertura do condensador.

Quando completamente impregnados com água, têm uma capacidade próxima de 100% do valor pretendido. Quanto menor for a razão entre a capacidade dos condensadores secos e a dos condensadores molhados, mais água é adsorvida no interior dos seus poros e pior será a sua cobertura.

As medidas de capacidade foram realizadas em equipamentos LCR (indutância, capacidade, resistência) da HP dos modelos: HP 4194 A e HP 4263 B.

6.5. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Em várias etapas do processo de fabrico de um condensador, as suas propriedades elétricas são controladas, sendo medidos a ESR, o fator de dissipação, DF, e a corrente de fuga, LC. Os parâmetros elétricos foram medidos num estágio intermédio, após a formação das camadas de contacto (antes do encapsulamento), e no estágio final, após o envelhecimento.

Estas medidas, ao longo das diferentes etapas, permitem-nos controlar a influência dos surfactantes nos parâmetros elétricos pois, sendo o objetivo do nosso trabalho melhorar a cobertura dos condensadores, qualquer alteração introduzida ao processo de fabrico não podia piorar os seus parâmetros elétricos.

Muitos parâmetros elétricos não podem ser medidos diretamente. A impedância, Z, indutância, L, capacidade, C, fator de dissipação, Df, e ESR só podem ser determinados utilizando circuitos elétricos de condensadores

equivalente, em série e em paralelo, (figuras 6.19 a) e 6.19 b)) [24], em que R_s e C_s são a resistência e a capacidade em série e R_p e C_p são a resistência e a capacidade em paralelo.

A maioria dos instrumentos de medida utilizados são desenhados para permitir a utilização de ambos os circuitos.

Dependendo do tipo de circuito, a medida dos parâmetros elétricos pode apresentar resultados diferentes. Condensadores com baixa capacidade apresentam um valor mais elevado de reactância capacitiva, X_C , e de impedância, e o R_p é a contribuição da resistência mais importante. Para capacidades mais elevadas, o valor de R_p é muito pequeno, quando comparado com o valor de R_s . Por esta razão, a regra para seleccionar o método de medida é baseada no valor de impedância do condensador [25].

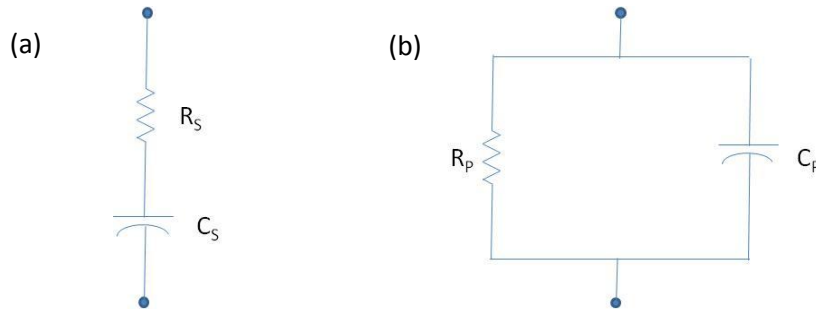


Figura 6.19 Modelos dos circuitos utilizados para medir os condensadores: (a) em série; (b) em paralelo.

Para valores elevados de capacidade e baixos de impedância (abaixo do 10Ω), R_s é mais significativo do que R_p . Neste caso, o modelo em série é mais apropriado. Em paralelo, é o mais apropriado na medida de condensadores com baixo valor de capacidade e elevada impedância.

Para os condensadores de montagem superficial, o modelo em paralelo será sempre o mais indicado, devido à baixa resistência dos contactos [25]. Mas, independentemente do modelo escolhido, há sempre a introdução de erros. A escolha do modelo errado, pode introduzir erros adicionais.

A frequência a que são medidos os condensadores vai influenciar o valor dos parâmetros elétricos obtidos. A ESR e a Z de um condensador são medidos a uma frequência de 100 kHz, que é considerada uma região de baixa reactância capacitiva, enquanto a capacidade e o DF são medidos a 120 Hz.

Utilizámos os equipamentos LCR (indutância, capacidade, resistência) da HP, modelo HP 4263B e a fonte de tensão DC modelo HP 6634B.

Cada técnica está associada a um intervalo de frequências, de acordo com o esquema mostrado na figura 6.20.

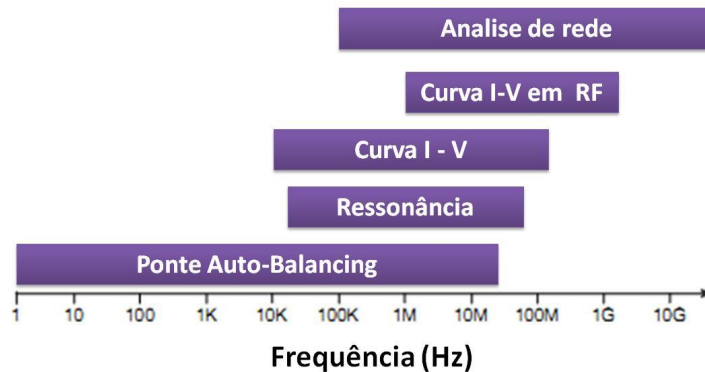


Figura 6.20 Esquematização do tipo de medida utilizada, em função da frequência [adaptado de 25].

Os equipamentos de medida, existentes na Kemet, utilizam a técnica de “ponte auto-balancing”, pois abrange o intervalo de frequência de funcionamento dos condensadores de tântalo com dióxido de manganês.

A técnica de “ponte de auto-balancing” é a melhor em frequências até 40 MHz, porque mais precisa e de mais fácil operação. A sua configuração pode ser visualizada na figura 6.21.

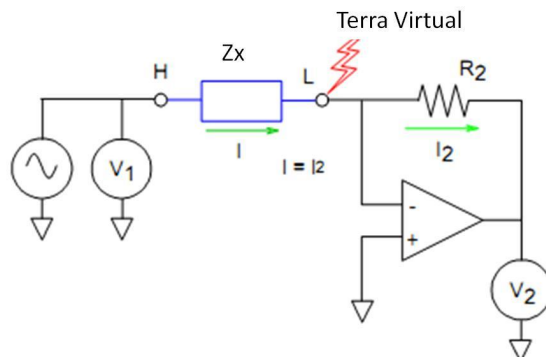


Figura 6.21 Esquema utilizado na medida da impedância: ponte de auto-balancing [25].

A corrente que atravessa a impedância Z_x , flui também através da resistência R_2 . A tensão no ponto L, é virtualmente nula, sendo este ponto chamado de “terra virtual”, pois a corrente que atravessa a resistência é equivalente à corrente da impedância, devido ao amplificador de transimpedância (amplificador que transforma corrente em tensão). V_2 é proporcional à corrente que atravessa a impedância Z_x . Esta é calculada pela seguinte expressão [26]:

$$Z_x = \frac{V_1}{I_2} = \frac{V_1 R_2}{V_2} \quad \text{Equação 6.8}$$

6.5.1. Testes de vida

Os condensadores, que apresentaram melhores resultados de fator de cobertura e parâmetros elétricos, foram submetidos a testes de vida. Durante estes testes, os condensadores são submetidos a condições extremas de funcionamento de temperatura, tensão e grau de humidade, de acordo com as normas padrão AEC-Q200 Rev. C. Os testes realizados foram os seguintes [27]:

- **Teste de vida a 125 °C, sem tensão aplicada** - a 125°C até 1000 horas, sem tensão aplicada ao condensador. Permite avaliar o seu funcionamento sem que ocorra o processo de auto-cura;
- **Teste de vida a 125 °C e 0,67 x Vr** - a 125°C até 1000 horas, a 2/3 da tensão nominal do condensador;
- **Estabilidade térmica** - os condensadores são medidos a 25°C, -55°C, 25°C, 85°C, 125°C e 25°. Os parâmetros elétricos são medidos quando é atingido cada nível de temperatura;
- **Teste de vida a 85 °C e 1 Vr** - a 85°C, durante 1000 horas, à tensão nominal do condensador;
- **Impulsos de tensão a 125 °C e 0,87 Vr** - a 125°C, com 0,87 da tensão nominal do condensador, sendo realizado 1000 ciclos de carga e descarga, com duração de 30 segundos cada.
- **Teste de humidade a 85 °C e 85% HR** - a 85°C com 85% de humidade relativa, durante 1000 horas, à tensão nominal do condensador.

Na tabela 6.3 estão discriminados os valores dos limites considerados ao fim das 1000 horas/ciclo de teste, para cada parâmetro elétrico medido, para os diferentes testes de vida realizados.

Tabela 6.3 Limites elétricos considerados nos diversos testes de vida realizados [27].
LI – Limite inicial

| Teste de Vida | DF | ESR | LC |
|--------------------------------------|----|------|------|
| Teste de vida a 125 °C e 0,67 x Vr | LI | 2xLI | 2xLI |
| Estabilidade térmica | LI | LI | LI |
| Teste de vida a 85 °C e 1Vr | LI | LI | LI |
| Impulsos de tensão a 125 °C e 0,87Vr | LI | LI | LI |
| Teste de humidade 85 °C/85 HR | LI | 2xLI | 5xLI |

6.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=444>, acedido em Outubro de 2010.
- [2] http://www.dmsf.ust.hk/metrology/about_ContactAngleMeasurement.pdf, acedido em Outubro de 2010.
- [3] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, "**Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**", Wiley, 2ª ed., 2003, Inglaterra, pp.38.
- [4] <http://face-kyowa.com/en/learning/learning1.html>, acedido em Outubro de 2010.
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique, acedido em Outubro de 2010.
- [6] J. Drelich, C. Fang, C. White, "**Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems**", Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, 2002, pp. 3152 - 3166.
- [7] <http://www.cest.at/index.php?id=298>, acedido em Setembro de 2011.
- [8] <http://www.kruss.de/newsletter/newsletter-archiv/2004/ausgabe-05/applikation/applikation-01.html>, acedido em Outubro de 2010.
- [9] http://www.soil.uni-hannover.de/projekte_detail.html?tx_tkforschungsberichte_pi1%5BshowUid%5D=526&tx_tkforschungsberichte_pi1%5Bbackpid%5D=156&chash=fff505fd6ca171ff90993aefd26e44e3, acedido em Setembro de 2011.
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelmy_plate, acedido em Outubro de 2010.
- [11] Manual de utilização do equipamento **STA 449 F3 Jupiter**, da Netzsch, existente nos laboratórios do CENIMAT.
- [12] <http://cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=439>, acedido em Outubro de 2010.
- [13] <http://www.flemingptc.co.uk/our-services/dsc-tga/>, acedido em Outubro de 2010.
- [14] <http://www.ulttc.com/en/img/DSC.gif>, acedido em Outubro de 2010.
- [15] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:InterpretingDSCcurve.png>, acedido em Setembro de 2011.
- [16] <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/thermo/faq/exothermic-endothermic-examples.shtml>, acedido em Setembro de 2011.
- [17] <http://www.ulttc.com/en/img/TGA.gif>, acedido em Outubro de 2010.
- [18] www.andersonmaterials.com/tga.html, acedido em Outubro de 2010.

- [19] <http://www.cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=411>, acedido em Setembro de 2011.
- [20] <http://cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=437>, acedido em Outubro de 2010.
- [21] drxp.info/glosario/, acedido em Outubro de 2010.
- [22] B. Cullity, "**Elements of X-ray Diffraction**", 2nd ed., Addison- Wesley, 1978, p. 102.
- [23] <http://cenimat.fct.unl.pt/index.php?page=396>, acedido em Novembro de 2010.
- [24] D. Dias, "**Electrolytic Tantalum Capacitors with Low Equivalent Series Resistance**", Tese de Doutoramento em Engenharia dos Materiais, IST-UTL, 2008, p. 127.
- [25] Greg Amorese, "**LCR / Impedance Measurement Basics - Seminar**", 1997, Hewlett-Packard Company.
- [26] "**Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook**", 2003.
- [27] "**Surface Mount Capacitors Handbook**", Kemet Electronic Corporation, 2008.

Capítulo 7.

Capítulo 7.
Apresentação e discussão dos resultados obtidos

Apresentação e discussão dos resultados obtidos

- A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a verdade -

Júlio Verne - Escritor Francês (1828 - 1905)

Capítulo 7. **APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS** **OBTIDOS**

Neste capítulo, apresentamos os resultados referentes à caracterização dos condensadores produzidos com banhos alterados e das soluções utilizadas na produção da camada catódica de dióxido de manganês.

Começamos por descrever o estudo que efetuámos com os diferentes eletrólitos utilizados na formação da camada dielétrica e de como os parâmetros de formação influenciam a cobertura final dos condensadores de tântalo.

De seguida, referimos as análises aos surfactantes: condutividade, densidade, DSC/TGA, ângulos de contacto e tensão superficial.

Apresentamos a caracterização dos condensadores produzidos, desde a ótica, à estrutural e morfológica e referimos os fatores de cobertura e os parâmetros elétricos verificados em cada variação.

Se não obtivermos uma boa cobertura, não vamos ter um bom condensador. Os outros parâmetros são LC, DF e ESR pois, mesmo com boa cobertura, o condensador não deverá ultrapassar determinados limites elétricos (de acordo com as especificações).

É nestes valores que nos baseámos para a escolha de um condensador ótimo face aos objetivos pretendidos e tendo sempre em consideração os custos de produção.

7.1. VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DA CAMADA DIELÉTRICA DE PENTÓXIDO DE TÂNTALO

Quando começámos a desenvolver este trabalho de doutoramento na Kemet, havia vários projetos em curso relacionados com a melhoria do fator de cobertura, em condensadores produzidos com pó de tântalo de elevado CV. Um desses projetos estava relacionado com as condições de formação da camada dielétrica e de como estas poderiam influenciar o fator de cobertura.

Estudámos três eletrólitos diferentes: ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico, com diferentes densidades de corrente (0,25, 0,50 e 1 A) por cada duas barras (cada com 45/65 ânodos) e diferentes concentrações de eletrólito, dependendo da condutividade da solução.

Utilizámos dois ânodos distintos, o 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$ e o 33 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, ambos produzidos com pó de 150k CV/g. Foram produzidos cerca de 200 condensadores, em cada variação.

Na tabela 7.1 estão sumarizadas as diferentes variações realizadas com o 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, aplicadas a duas barras. A referência (com as condições normais de produção) é produzida com uma concentração de 0,8% de H_3PO_4 , e uma densidade de corrente de 0,25 A, por cada barra, a 65 °C de temperatura.

Tabela 7.1 Variações das condições de formação do dielétrico utilizadas no 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$.

| Eletrólito | Concentração (%) | Densidade de corrente (A) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|------------------------------------|
| H_3PO_4 | 0,800 | 0,50 | 65 |
| | 0,800 | 1,00 | 65 |
| | 0,800 | 0,25 | 65 |
| | 5,000 | 0,25 | 65 |
| | 0,800 | 0,25 | 25 |
| | 5,000 | 0,25 | 25 |
| | 0,800 | 0,25 | 85 |
| | 5,000 | 0,25 | 85 |

Na tabela 7.2 estão resumidas as diferentes variações, realizadas com o 33 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, aplicadas a duas barras.

Tabela 7.2 Variações das condições de formação do dielétrico, utilizadas no 33 $\mu\text{F}/10\text{ V}$.

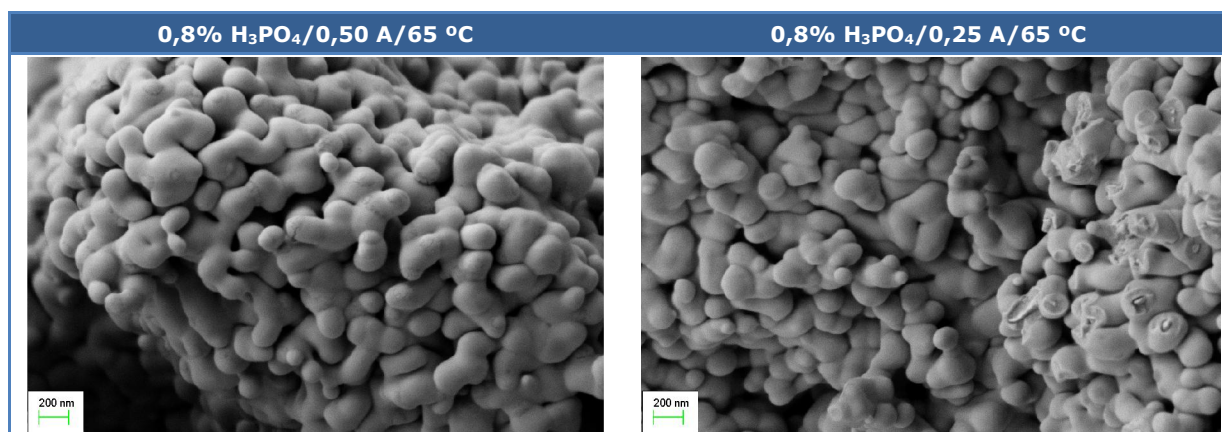
| Eletrólito | Concentração (%) | Densidade de Corrente (A) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|------------------------------------|
| H_3PO_4 | 0,800 | 0,50 | 65 |
| | 0,800 | 0,25 | 65 |
| | 5,000 | 0,25 | 65 |
| | 0,800 | 0,25 | 25 |
| | 5,000 | 0,25 | 25 |
| | 0,800 | 0,25 | 85 |
| | 5,000 | 0,25 | 85 |
| HNO_3 | 0,104 | 0,25 | 25 |
| | 0,104 | 0,25 | 85 |
| H_2SO_4 | 0,140 | 0,25 | 25 |
| | 0,140 | 0,25 | 85 |

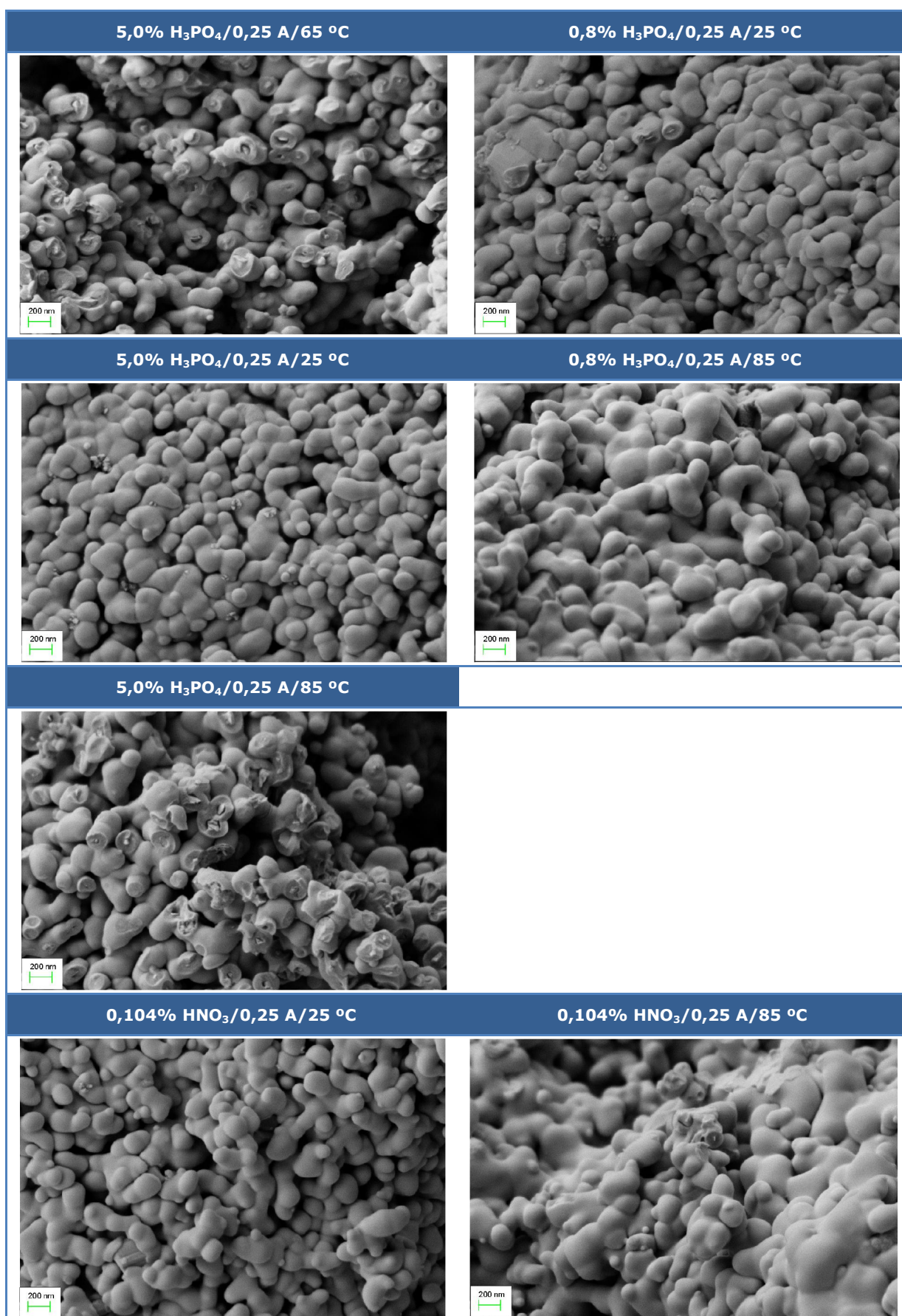
A referência é produzida com uma concentração de 0,8% de H_3PO_4 e uma densidade de corrente de 0,25 A, por cada barra a 65 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura.

A 1ª formação da camada dielétrica foi executada em laboratório, tendo depois os condensadores sido temperados nas máquinas de produção, seguida da 2ª formação, também em laboratório.

Após a formação da camada dielétrica, seguiram o processo normal de produção, até à formação das camadas de contacto, após as quais se mediram os parâmetros elétricos.

Na figura 7.1, podemos observar as imagens, obtidas por SEM, da camada dielétrica com diferentes condições de formação, para o 33 $\mu\text{F}/10\text{ V}$.





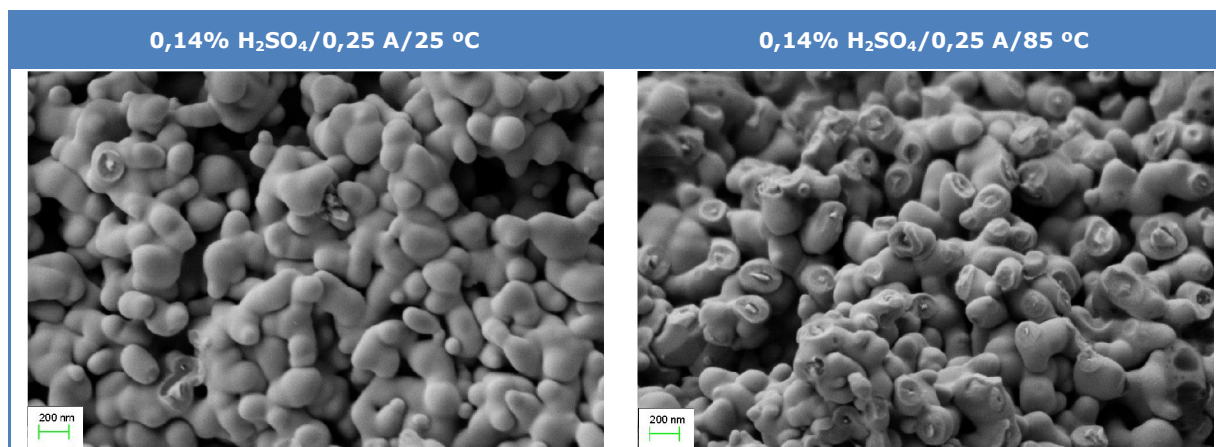


Figura 7.1 Imagens obtidas por SEM, da camada dielétrica formada com diferentes condições, para o 33 μ F/10 V.

Ao analisar estas imagens, verificamos que a superfície do dielétrico é lisa e uniforme, independentemente do eletrólito, da concentração e temperatura.

Nos dielétricos formados à temperatura ambiente (25 °C), existem pequenos pontos de cristalização no dielétrico amorfo, como no caso do dielétrico formado com 5% de ácido fosfórico e uma densidade de corrente de 0,25 A. Estes pontos, são mais evidentes nas imagens, obtidas por SEM, da figura 7.2.

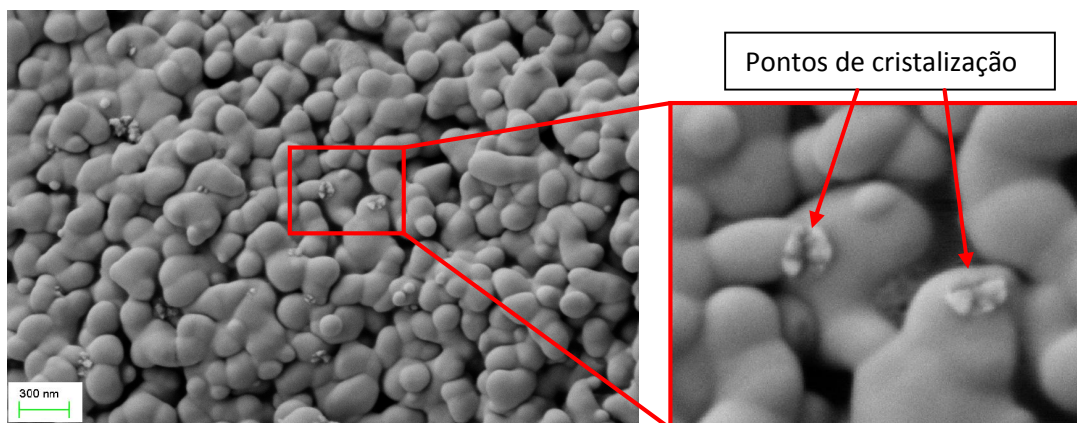


Figura 7.2 Imagem obtida por SEM da superfície do dielétrico, formado com 5,0% de ácido fosfórico, com uma densidade de corrente de 0,25 A, a uma temperatura de 25 °C.

Como vimos no capítulo 3, estes pontos de cristalização são responsáveis por pontos de quebra no condensador, originando falhas por LC. Este efeito parece ser minimizado com a utilização de outros eletrólitos, como ácido nítrico e o ácido sulfúrico, mesmo à temperatura ambiente.

Nesta fase do trabalho, o processo de medida do fator de cobertura ainda não estava desenvolvido. Por esta razão, apenas são apresentados os resultados dos parâmetros elétricos.

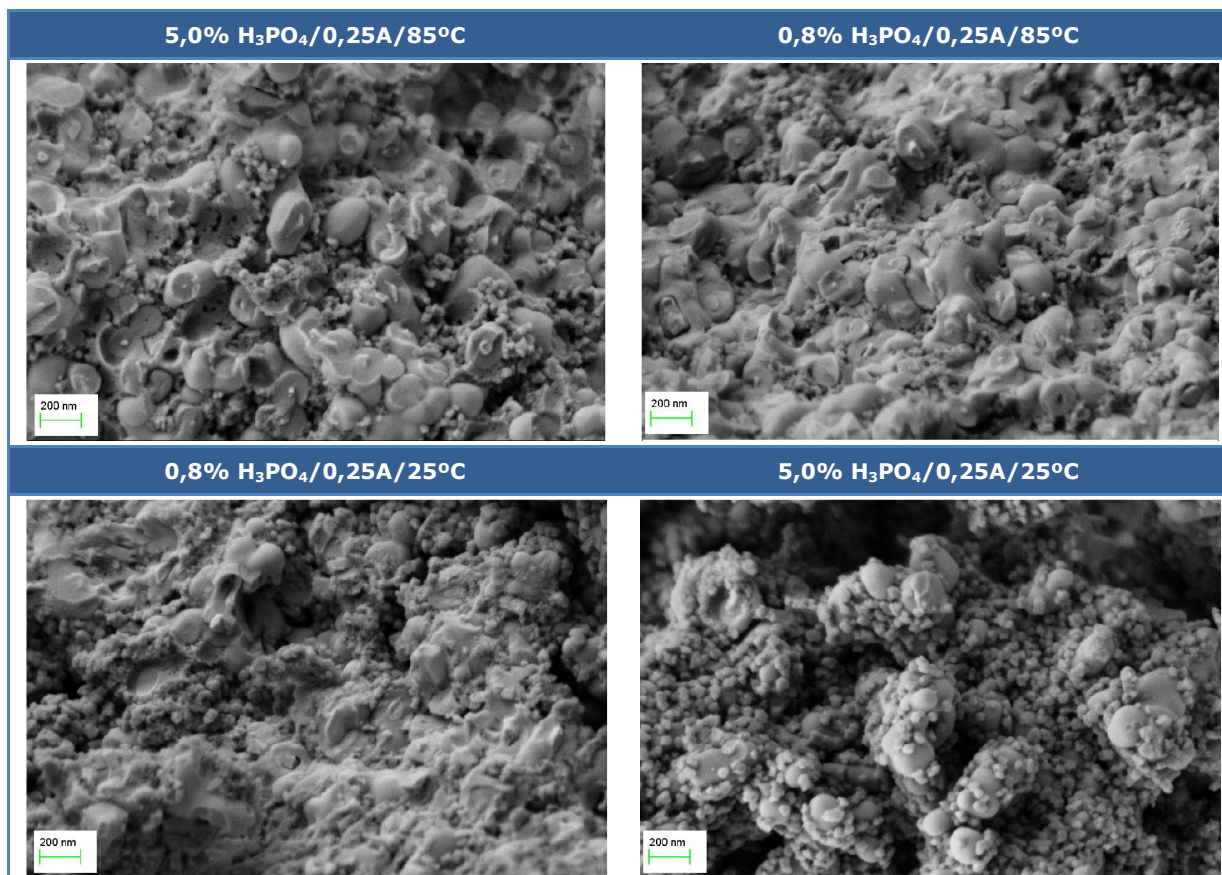
Na tabela 7.3, resumimos os valores médios dos parâmetros elétricos, medidos após a formação das camadas de contacto, do 150 μ F/10 V produzido com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica. Verificamos que os condensadores cujo dielétrico foi produzido a uma temperatura de 25°C possuem valores mais elevados de corrente de fuga e de capacidade, estando este resultado de acordo com o observado nas imagens obtidas por SEM, pois o valor elevado de corrente pode ser resultado dos pontos de cristalização do pentóxido de tântalo.

Tabela 7.3 Parâmetros elétricos do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido em laboratório, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica.

| 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | CAP (μF) | DF (%) | Z ($\text{m}\Omega$) | ESR ($\text{m}\Omega$) | LC (μF) |
|---|-----------------------|--------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| 0,8% H_3PO_4 / 0,50 A/65°C | 140,61 | 6,04 | 402,5 | 418,8 | 4,29 |
| 0,8% H_3PO_4 / 1,0 A/65°C | 141,84 | 5,49 | 237,5 | 236,5 | 4,47 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25 A/65°C | 137,18 | 4,45 | 178,0 | 176,0 | 4,17 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25 A/65°C | 136,60 | 4,13 | 177,0 | 174,5 | 4,15 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25 A/25°C | 161,83 | 4,22 | 169,0 | 167,5 | 7,43 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25 A/25°C | 162,57 | 4,82 | 201,4 | 201,4 | 7,58 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25 A/85°C | 126,08 | 5,13 | 262,0 | 274,5 | 3,67 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25 A/85°C | 124,56 | 4,33 | 207,0 | 206,0 | 2,82 |
| Limites | 135-165 | 10,80 | 500,0 | 175,0 | 7,70 |

Os que foram produzidos a 85°C possuem uma corrente de fuga e uma capacidade mais baixa. O dielétrico será mais espesso o que pode causar a diminuição da corrente de fuga. Este resultado está em consonância com o mencionado no capítulo 5. A taxa de crescimento do dielétrico aumenta com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura também origina uma diminuição da taxa de incorporação de espécies no dielétrico [1].

Observando as imagens obtidas por SEM, dos condensadores 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, após a formação da camada semicondutora (figura 7.3), verificamos que a cobertura é deficiente, pois muita superfície ainda está por cobrir.



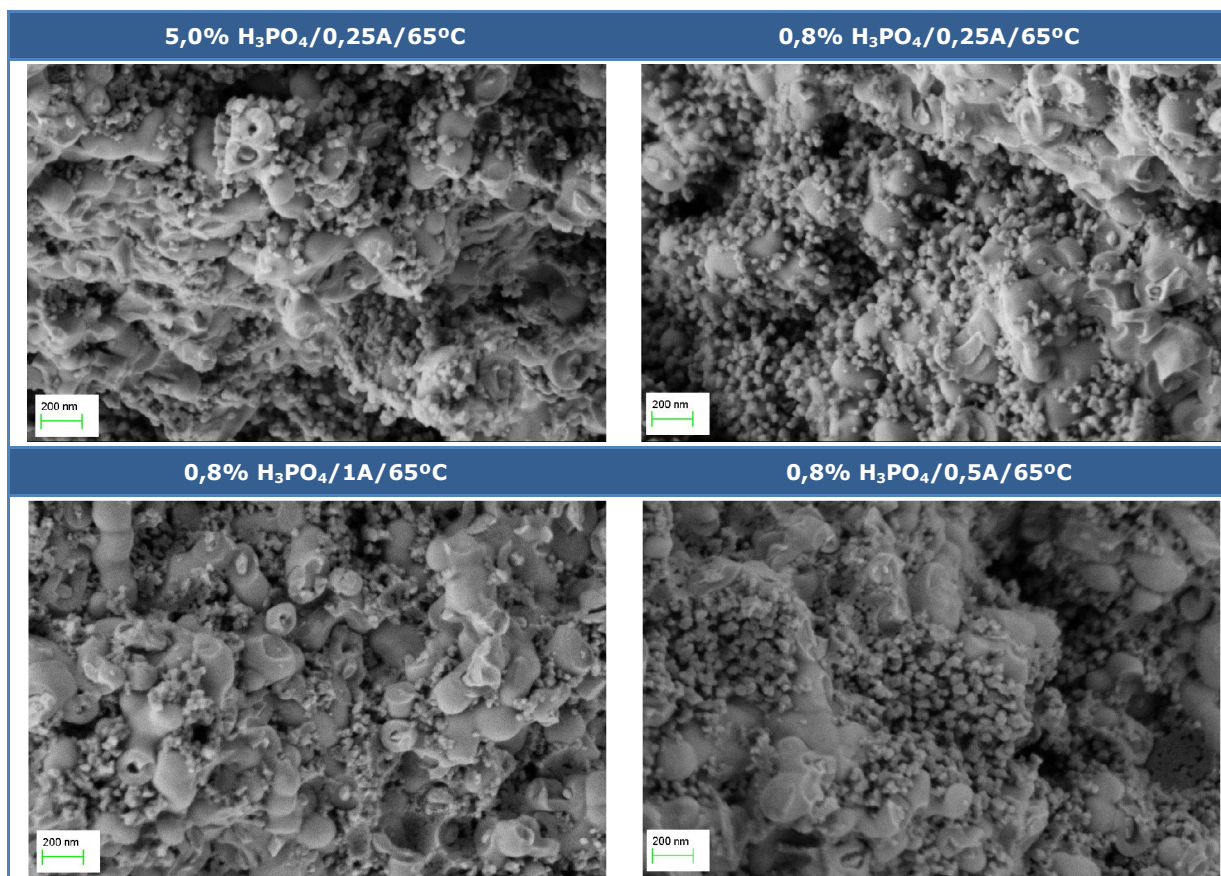
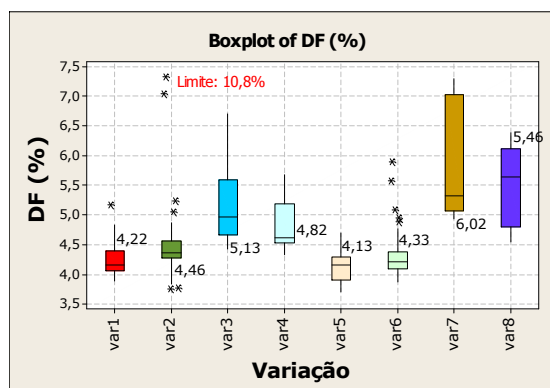
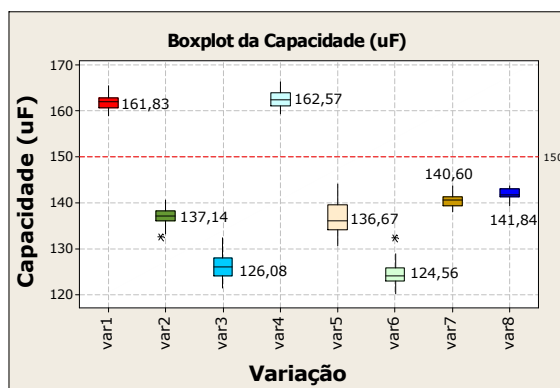


Figura 7.3 Imagens obtidas por SEM da camada semicondutora, do 150 μ F/10V, produzidos com diferentes condições para formação da camada dielétrica.

Os gráficos da figura 7.4 traduzem as variações dos parâmetros elétricos, do 150 μ F/10V, medidos após a formação das camadas de contacto.

Para simplificar os gráficos, fizemos a seguinte correspondência:

| | | | |
|-------|---------------------|-------|--------------------|
| Var 1 | 0,25A / 0,8% / 25°C | Var 5 | 0,25A / 5% / 65°C |
| Var 2 | 0,25A / 0,8% / 65°C | Var 6 | 0,25A / 5% / 85°C |
| Var 3 | 0,25A / 0,8% / 85°C | Var 7 | 0,5A / 0,8% / 65°C |
| Var 4 | 0,25A / 5% / 25°C | Var 8 | 1,0A / 0,8% / 65°C |



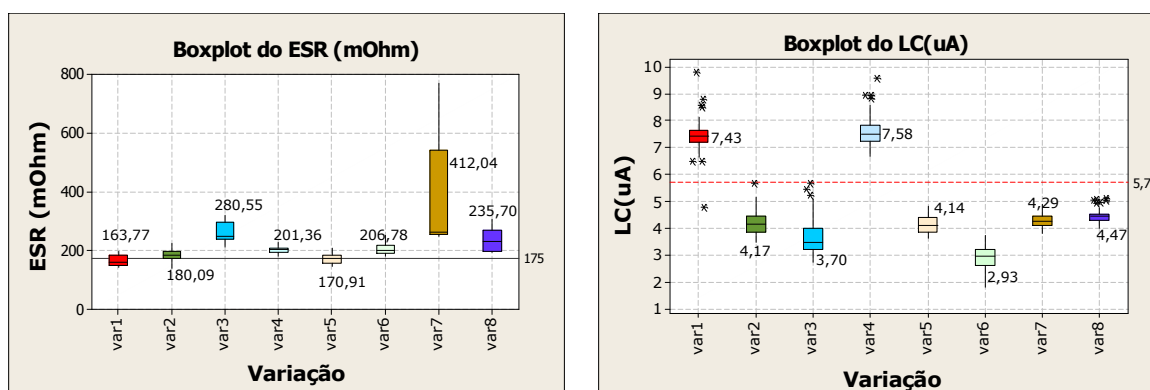


Figura 7.4 Gráficos da capacidade, DF, ESR e LC dos condensadores 150 $\mu\text{F}/10$, produzidos em laboratório, com diferentes parâmetros, para formação da camada catódica. Os parâmetros elétricos foram medidos após a formação das camadas de contacto.

Na tabela 7.4, estão resumidos os valores médios dos parâmetros elétricos e também dos fatores de cobertura, medidos após a formação das camadas de contacto, do 33 $\mu\text{F}/10$ V, produzido com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica.

Observando os valores, verificamos que os condensadores, cujos dielétricos foram produzidos com ácido nítrico ou com ácido sulfúrico, apresentam uma cobertura bastante mais elevada, quando comparada com as restantes variações.

Mais uma vez, confirmamos que o dielétrico produzido a temperaturas mais baixas, produz condensadores com capacidades mais elevadas e com maior corrente de fuga.

Tabela 7.4 Parâmetros elétricos do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido em laboratório, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica.

| 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | CAP (μF) | DF (%) | Z (m Ω) | ESR (m Ω) | LC (μF) | FC (%) |
|--|-----------------------|--------|-----------------|-------------------|----------------------|--------|
| 0,8% H_3PO_4 / 0,50A/65 $^\circ\text{C}$ | 30,99 | 8,42 | 1702,73 | 1684,25 | 1,15 | 80,35 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25A/65 $^\circ\text{C}$ | 31,17 | 8,15 | 1888,51 | 1670,41 | 1,23 | 80,95 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25A/65 $^\circ\text{C}$ | 30,92 | 8,82 | 1743,91 | 1729,09 | 1,35 | 78,05 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25A/25 $^\circ\text{C}$ | 37,02 | 9,20 | 1639,32 | 1628,91 | 2,87 | 79,88 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25A/25 $^\circ\text{C}$ | 37,24 | 9,37 | 1743,48 | 1732,52 | 2,60 | 80,97 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25A/85 $^\circ\text{C}$ | 28,87 | 9,31 | 1849,00 | 1806,20 | 1,010 | 76,67 |
| 5,0% H_3PO_4 / 0,25A/85 $^\circ\text{C}$ | 29,24 | 8,97 | 1727,06 | 1703,92 | 0,96 | 77,22 |
| 0,104% HNO_3 / 0,25A/25 $^\circ\text{C}$ | 38,69 | 9,58 | 1661,40 | 1649,70 | 2,89 | 87,55 |
| 0,104% HNO_3 / 0,25A/65 $^\circ\text{C}$ | 30,29 | 7,72 | 1641,36 | 2379,95 | 0,94 | 85,89 |
| 0,14% H_2SO_4 / 0,25A/25 $^\circ\text{C}$ | 37,02 | 8,44 | 1555,63 | 2028,29 | 2,23 | 86,64 |
| 0,14% H_2SO_4 / 0,25A/65 $^\circ\text{C}$ | 31,00 | 7,57 | 1552,32 | 1526,20 | 1,02 | 86,09 |
| Limites | 30,00-33,00 | 9,00 | 2500,00 | 1500,00 | 1,25 | 100,00 |

Nos gráficos da figura 7.5, é possível entender a variação dos parâmetros elétricos dos condensadores, produzidos com diferentes condições de formação da camada dielétrica, do 33 $\mu\text{F}/10$ V, medidos após a formação das camadas de contacto.

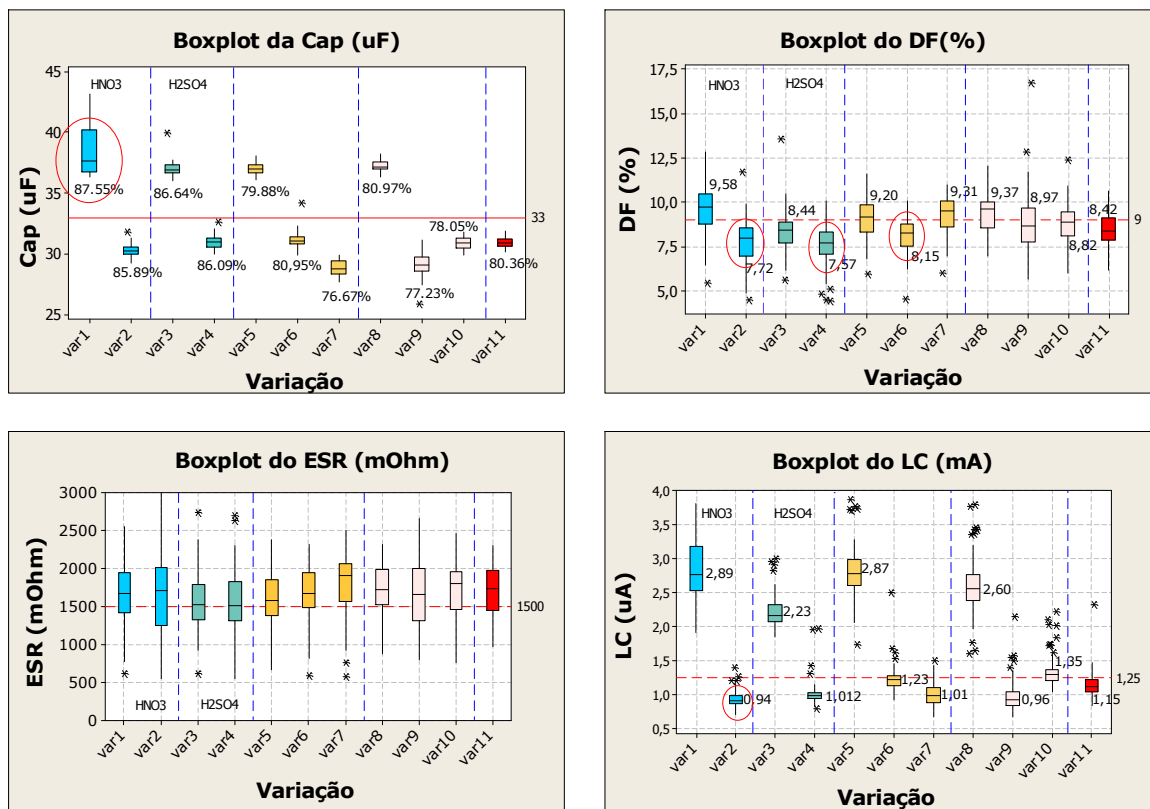


Figura 7.5 Gráficos da capacidade, DF, ESR e LC do 33 $\mu\text{F}/10$, produzidos em laboratório, com diferentes parâmetros para formação da camada catódica.

Também para simplificar o gráfico, fizemos a seguinte correspondência:

| | | | |
|-------|--|--------|---|
| Var 1 | 0,25A / 0,104% HNO_3 / 25°C | Var 7 | 0,25A / 0,8% H_3PO_4 / 85°C |
| Var 2 | 0,25A / 0,104% HNO_3 / 65°C | Var 8 | 0,25A / 5,0% H_3PO_4 / 25°C |
| Var 3 | 0,25A / 0,14% H_2SO_4 / 25°C | Var 9 | 0,25A / 5,0% H_3PO_4 / 85°C |
| Var 4 | 0,25A / 0,14% H_2SO_4 / 65°C | Var 10 | 0,25A / 5,0% H_3PO_4 / 65°C |
| Var 5 | 0,25A / 0,8% H_3PO_4 / 25°C | Var 11 | 0,50A / 0,8% H_3PO_4 / 65°C |
| Var 6 | 0,25A / 0,8% H_3PO_4 / 65°C | | |

Embora não tenhamos dedicado muito tempo a este projeto, pois decidimos aprofundar os estudos com surfactantes, testamos condições diferentes, nas máquinas de produção, com um número mais elevado de ânodos.

A variação com 0,8% de ácido fosfórico a 25°C e uma corrente de 0,25 A por barra, que foi comparada com a referência, realizada com 0,8% de ácido fosfórico a 65°C, e uma corrente de 0,25 A, por barra. Utilizamos os ânodos do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzidos com pó de 150k CV/g.

Na tabela 7.5, temos os valores elétricos, medidos após a formação das camadas de contacto, das variações produzidas nas máquinas de produção, com parâmetros alterados.

Tabela 7.5 Parâmetros elétricos do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido nas máquinas de produção, com diferentes parâmetros de formação da camada dielétrica.

| 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ | Cap (μF) | DF (%) | ESR (m Ω) | LC (μA) | FC (%) |
|---|-----------------------|--------|-------------------|----------------------|--------|
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25A/65°C | 125,52 | 4,10 | 156,42 | 3,10 | 87,51 |
| 0,8% H_3PO_4 / 0,25A/25°C | 128,47 | 4,10 | 153,42 | 7,50 | 89,12 |

Mais uma vez, confirmámos que a baixas temperaturas obtemos uma capacidade mais elevada, que está relacionada com uma taxa de crescimento menor, apresentando também um factor de cobertura ligeiramente superior. Há um grande aumento na corrente de fuga, ultrapassando os limites estabelecidos para este tipo de condensadores, que poderá estar relacionado com os pontos de cristalização como os observados no estudo anterior.

O objetivo deste teste foi obtermos peças suficientes para o teste final, onde avaliamos os parâmetros elétricos após o envelhecimento do condensador.

Na figura 7.6, temos gráficos de probabilidade que nos dão indicação da probabilidade de falha dos condensadores. Na curva de DF, verificamos que há a probabilidade de 20% dos condensadores apresentarem falhas por DF. A referência possui um comportamento mais fiável que a variação produzida com condições alteradas. Esta apresenta uma elevada probabilidade de falhas em termos de LC, superior a 80%, que poderão ser causadas por pontos de Ta₂O₅ cristalino, como os observados na figura 7.2.

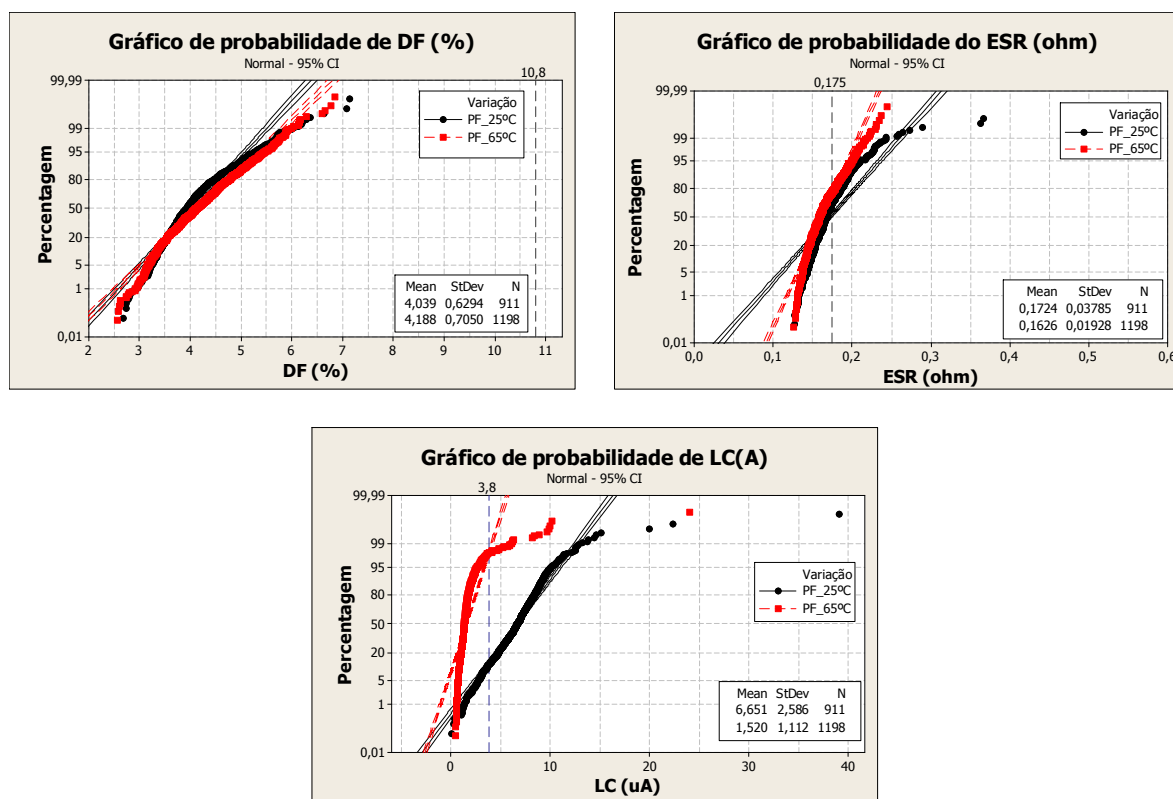


Figura 7.6 Gráficos do DF, ESR e LC do 150 µF/10, produzidos nas máquinas de produção, com diferentes parâmetros para formação da camada catódica. Os parâmetros elétricos foram medidos após o envelhecimento dos condensadores.

A Kemet possui uma equipa a desenvolver estudos relacionados com variações nas condições de formação da camada dielétrica, embora não estejam relacionados diretamente com a melhoria de cobertura com pó de elevada carga específica por unidade de volume.

7.2. ESTUDO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE MANGANÊS

Para sabermos como os surfactantes alteram as propriedades do nitrato de manganês, realizámos algumas análises à solução sem surfactante adicionado. Medimos o valor da tensão superficial e do ângulo de contacto que o nitrato de manganês faz com uma superfície de tântalo. Estimámos o tempo que uma gota de solução demora a impregnar um ânodo de Ta/Ta₂O₅ e realizámos análises térmicas de TGA/DSC.

Na impregnação dos condensadores, para a formação da camada catódica, utilizámos soluções diluídas de nitrato de manganês. Para a formação da camada interna de dióxido de manganês, recorremos a soluções com 1,2 e 1,3 g/cm³ de densidade.

7.2.1. Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto

A tensão superficial e os ângulos de contacto foram medidos com recurso a uma solução de nitrato de manganês com uma densidade de 1,2 g/cm³.

Na figura 7.7, vemos o gráfico da variação do ângulo de contacto, ao longo do tempo, de uma gota de nitrato de manganês sobre uma superfície de tântalo metálico, assim como a fotografia no instante em que a gota cai.

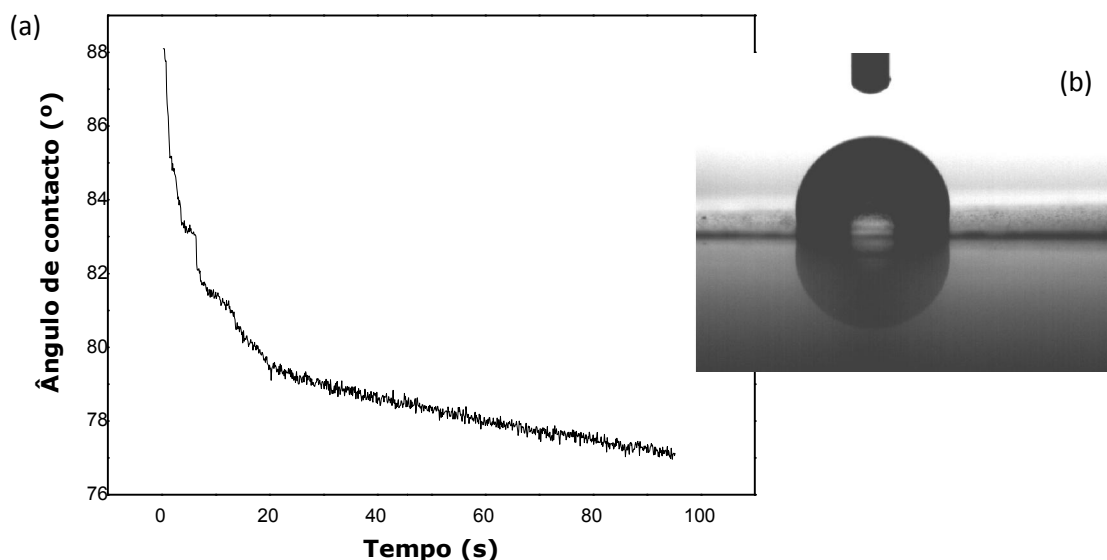


Figura 7.7 (a) Variação do ângulo de contacto ao, longo do tempo, de uma gota de nitrato de manganês em uma superfície de tântalo metálico; (b) Fotografia da gota no instante em que cai na superfície.

Quando colocada uma gota sobre uma superfície de tântalo metálico, o ângulo de contacto do nitrato de manganês diminui muito rapidamente nos instantes iniciais, variando, ligeiramente, ao longo do tempo, até estabilizar aproximadamente em 77°.

Na figura 7.8, apresentamos os valores da medida da tensão superficial da solução de nitrato de manganês, com uma densidade de 1,2 g/cm³, pelo método de gota pendente.

A tensão superficial foi calculada através do software do equipamento "OCA15plus", da Dataphysics, existente nos laboratórios do CENIMAT. Formámos uma gota com 10 µl de volume e medimos o diâmetro máximo, d_2 , e o diâmetro mínimo, d_1 .

| Tensão Superficial mN/m | Erro mN/m | Volume (µl) |
|-------------------------|-----------|-------------|
| 102,44 | 0,13 | 5,33 |
| 102,48 | 0,12 | 5,17 |
| 102,48 | 0,12 | 5,17 |
| 102,44 | 0,12 | 4,71 |
| 102,44 | 0,12 | 4,71 |

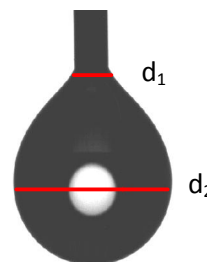


Figura 7.8 Medida da tensão superficial de uma gota de nitrato de manganês, com uma densidade de 1,2 g/cm³. d_1 é o diâmetro mínimo da gota, d_2 é o diâmetro máximo da gota.

O nitrato de manganês, com densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, apresenta um valor médio de tensão superficial de aproximadamente $102,46 \text{ mN/m}$.

7.2.2. Medidas de TGA/DSC

Nos laboratórios do CENIMAT, realizámos análises de DSC/TGA ao nitrato utilizado pela Kemet, na sua fábrica em Évora. Estudámos duas densidades diferentes: $1,2 \text{ g/cm}^3$ e de $1,9 \text{ g/cm}^3$. As amostras foram decompostas em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min .

Optámos por apresentar separadamente os resultados obtidos com as duas concentrações, para tornar mais fácil a leitura dos gráficos.

Os resultados obtidos com a decomposição do nitrato de manganês, com densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, encontram-se no gráfico da figura 7.9.

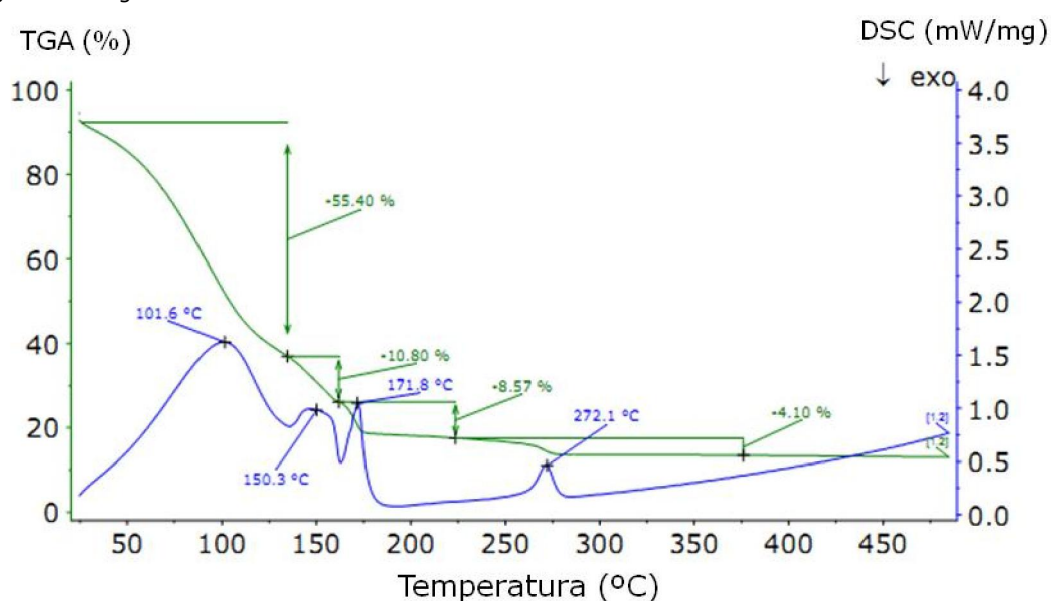


Figura 7.9 Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de manganês, com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$.

Verificámos que a maioria da massa perdida (55,40% da massa inicial) ocorre entre 50 e 100 °C , representado por um pico endotérmico, que corresponde à evaporação da água adicionada ao nitrato de manganês puro, para obtermos uma densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$.

Observam-se mais dois degraus de perda de massa (10,80% e 8,57%), associados aos picos endotérmicos a $150,3\text{°C}$ e $171,8\text{°C}$, respetivamente, que correspondem ainda a alguma perda de água e à formação dos oxinitratos.

Existe uma última perda de massa de 4,10%, associada ao pico endotérmico que ocorre à temperatura de $272,1\text{°C}$ (coincide com a temperatura de pirólise utilizada pela Kemet), e que corresponde à transformação total em dióxido de manganês.

Na figura 7.10, apresentamos o gráfico da perda de massa do nitrato de manganês e da sua derivada, que nos auxilia a determinar o início e o fim do degrau, correspondente a cada perda de massa.

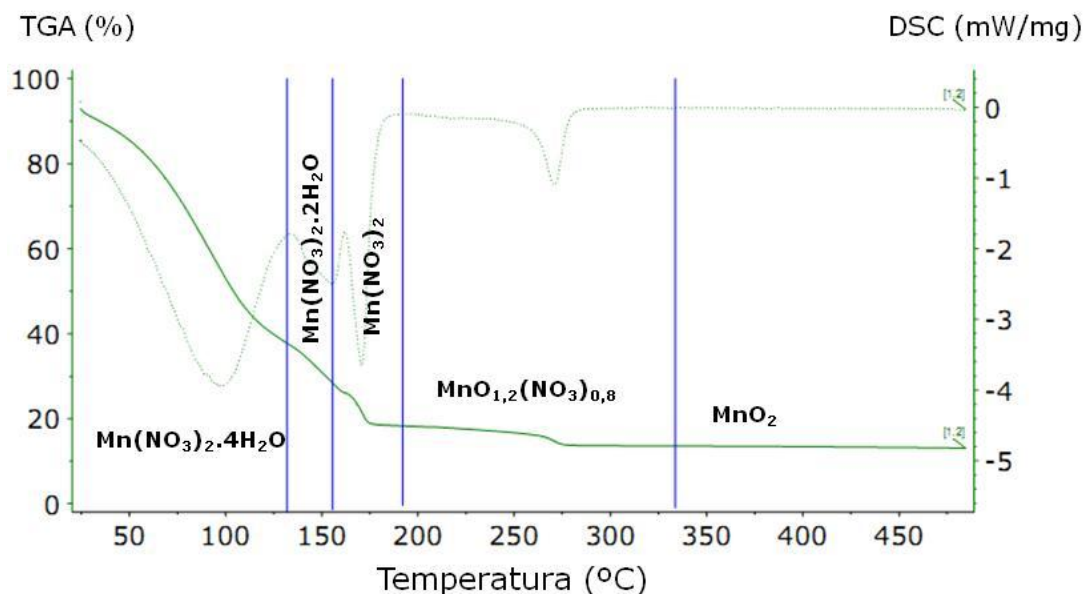


Figura 7.10 Gráfico da perda de massa pela decomposição do nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, em óxido de manganês.

A figura 7.11 apresenta a decomposição térmica do nitrato de manganês, com uma densidade de 1,9 g/cm³.

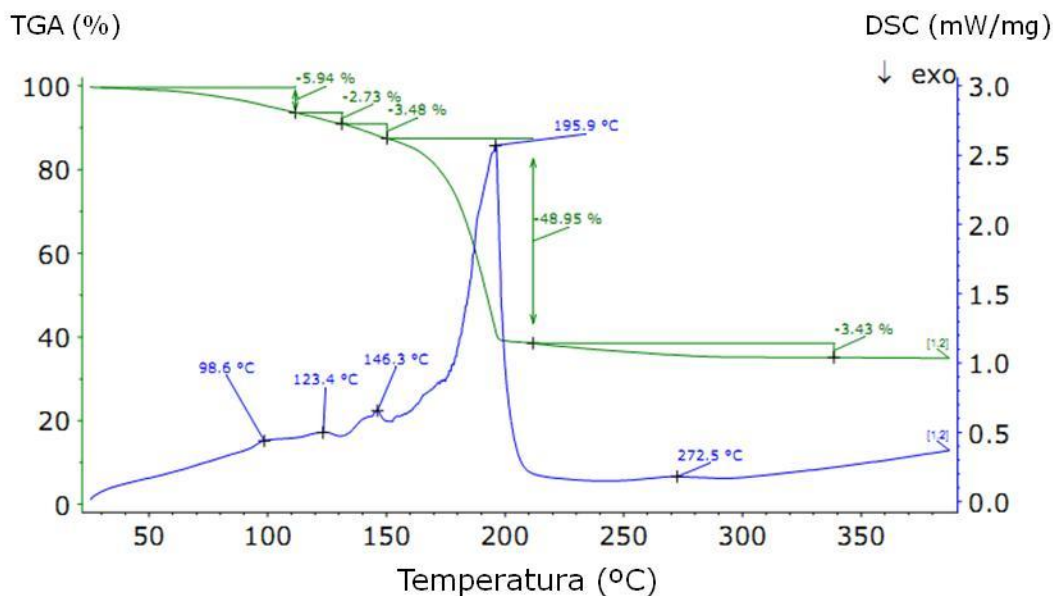


Figura 7.11 Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de manganês, com densidade 1,9 g/cm³.

Neste caso, como não é adicionada água à solução, a perda de massa referente à evaporação da água é de aproximadamente 12%.

O pico da decomposição inicial é de grande intensidade, ocorrendo a uma temperatura de 195,6°C e corresponde a uma perda de massa de 48,95%.

O pico de transformação final em dióxido de manganês ocorre, também neste caso, a uma temperatura aproximada de 272°C.

O nitrato de manganês com densidade 1,9 g/cm³ é utilizado na formação das camadas mais externas de dióxido de manganês, servindo para tapar os poros mais à superfície e dar alguma robustez e espessura.

Comparámos, ainda, o TGA e o DSC de duas amostras de nitrato de manganês com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, com decomposição em ar (linha verde) e em azoto (linha vermelha).

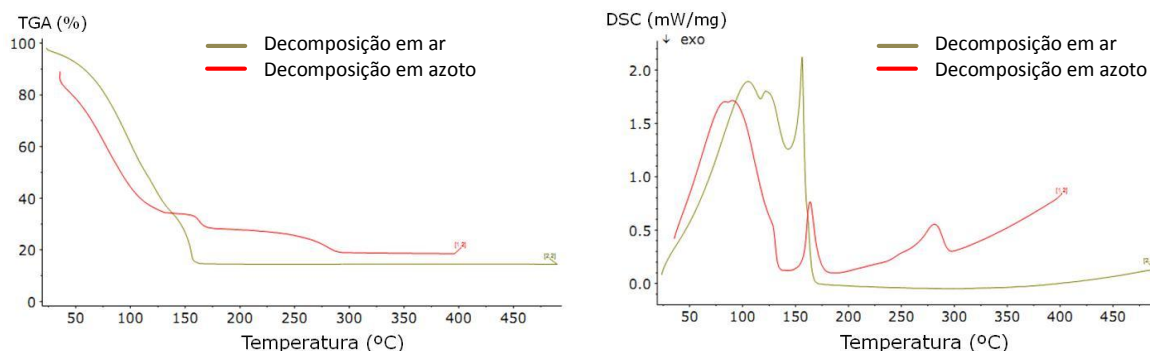


Figura 7.12 Comparação entre o TGA e o DSC de duas amostras de nitrato de manganês, com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, com decomposição em ar (linha verde) e em azoto (linha vermelha).

Observamos que quando o nitrato de manganês é submetido à atmosfera ambiente, ocorre a decomposição completa por volta de 150°C , com um pico endotérmico associado muito mais intenso (mais massa é decomposta, mais energia é absorvida).

O resultado está de acordo com as equações 3.3 e 3.4, que preveem que, quando em atmosfera seca, a decomposição do nitrato de manganês ocorre em apenas um passo, enquanto em atmosfera húmida (ou, como neste caso, em atmosfera de azoto), a decomposição ocorre em dois passos.

7.2.3. MEDIDAS de DRX

Para caracterizar a estrutura do dióxido de manganês que resulta da pirólise do nitrato de manganês, realizámos várias análises de difração de raios X. Tentámos as medidas diretamente no condensador de tântalo, mas o pico do tântalo é muito intenso, dificultando a determinação dos picos de dióxido de manganês, que são de menor intensidade.

Testámos a micro-difração, também diretamente nos condensadores, mas também se revelou não ser adequada, pois para além de continuar a detetar picos do tântalo, por vezes não se encontrava o dióxido de manganês, nos casos dos condensadores com má cobertura.

Optámos por depositar o nitrato de manganês numa superfície de vidro, onde se obtém uma camada bastante espessa, sem a influência do tântalo.

Na figura 7.13, é possível observar o difratograma de raios X, usando o método de Bragg-Brentano, obtido para uma amostra de óxido de manganês formado por pirólise do nitrato de manganês sobre vidro.

A análise deste difratograma é de grande dificuldade, condicionada pelo pequeno tamanho dos cristais e elevado número de estruturas e de defeitos que estas amostras podem conter. Apesar de uma linha de base muito difusa, o difratograma apresenta uma série de picos, claramente visíveis e identificáveis.

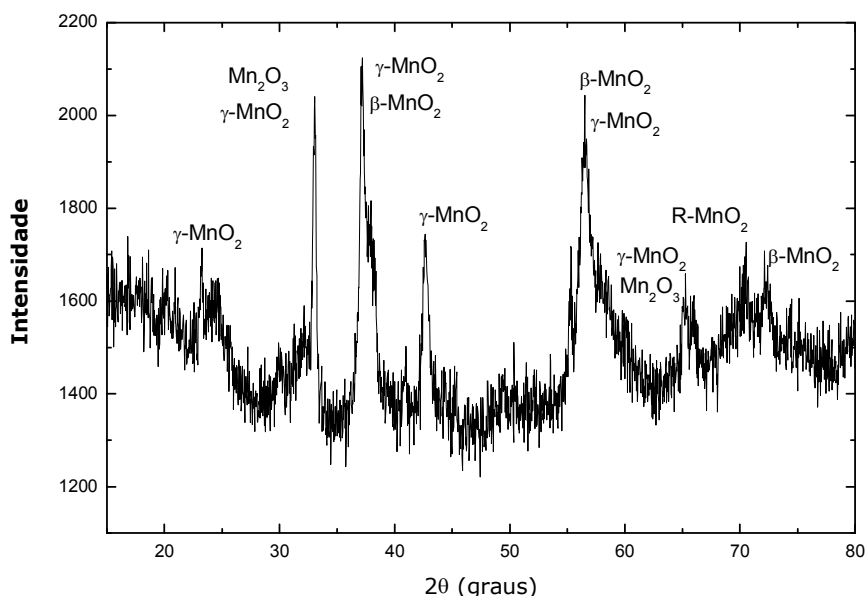


Figura 7.13 Difratoograma de raios X, usando o método de Bragg-Brentano, de uma amostra de MnO_2 , produzida pela pirólise do nitrato de manganês, sobre uma superfície de vidro.

Como referimos no capítulo 4, a principal estrutura resultante da pirólise do nitrato de manganês é a pirolusite ($\beta - \text{MnO}_2$), podendo também conter outras estruturas como a ramesdelite ($R - \text{MnO}_2$), a nesutite ($\gamma - \text{MnO}_2$) e a bixibite ($\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$).

No difratograma da figura 7.13, a maioria dos picos poderá ser atribuída às reflexões de $\gamma - \text{MnO}_2$ (que é um crescimento intercalar da pirolusite e da ramesdelite). Existem, no entanto, alguns picos que podem ser atribuídos a mais do que uma estrutura, como os observados a $33,03^\circ$, $37,16^\circ$ e $56,49^\circ$.

Na tabela 7.6, resumimos as reflexões do difratograma da figura 7.13 e a sua correspondência com os planos cristalográficos do material.

Tabela 7.6 Reflexões e respetivos planos cristalográficos do dióxido de manganês, obtido pela pirólise do nitrato de manganês, com densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$.

| Reflexões | Estrutura | Planos | $I [\%]$ -teórica |
|---------------|----------------------------------|--------|-------------------|
| $23,32^\circ$ | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (201) | 100,0 |
| $33,03^\circ$ | $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$ | (222) | 100,0 |
| | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (401) | 48,4 |
| $37,16^\circ$ | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (11-1) | 71,2 |
| | $\beta - \text{MnO}_2$ | (011) | 51,3 |
| $42,65^\circ$ | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (31-1) | 52,5 |
| $56,49^\circ$ | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (312) | 53,6 |
| | $\beta - \text{MnO}_2$ | (121) | 51,2 |
| $65,25^\circ$ | $\gamma - \text{MnO}_2$ | (020) | 20,9 |
| $70,43^\circ$ | $R - \text{MnO}_2$ | (013) | 1,6 |
| $72,33^\circ$ | $\beta - \text{MnO}_2$ | (031) | 16,4 |

O estudo deste difratograma mostra a grande complexidade da estrutura de dióxido de manganês formada e a baixa intensidade dos picos de difração, que pode ser devida ao pequeno tamanho dos cristais de MnO_2 , à presença de fases amorfas ou devido a estruturas de defeitos, mais complexas [2].

7.3. ADIÇÃO DE NITRATO DE AMÓNIO À SOLUÇÃO DE NITRATO DE MANGANÊS

A ideia de utilizar o nitrato de amónio surgiu ao consultar alguma bibliografia interna, pertencente à Kemet, quando ainda era Siemens. O nitrato de amónio era adicionado ao nitrato de manganês, para formação das camadas mais internas de dióxido de manganês, melhorando as propriedades elétricas do condensador. Para quantificar estas propriedades, realizámos estudos com nitrato de amónio, adicionado diretamente a nitrato de manganês, com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$. Efetuámos vários DOEs, cujos resultados apresentamos, neste subcapítulo.

7.3.1. Medidas de condutividade e densidade

A condutividade e a densidade das soluções, que são utilizadas nos banhos de impregnação, são parâmetros que nos ajudam a perceber quais as condições mais favoráveis para os ensaios a realizar.

Para o estudo da variação da condutividade e da densidade da solução, o nitrato de amónio foi adicionado ao nitrato de manganês, com uma densidade de $1,3 \text{ g/cm}^3$, em concentrações de 10 g/l e 20 g/l.

Medimos a densidade e condutividade das soluções a 30, 40 e 50 °C. Os valores obtidos encontram-se na tabela 7.7.

A densidade da solução diminui ligeiramente com o aumento da concentração de nitrato de amónio. Esta diminuição é um fator que poderá ajudar na impregnação dos ânodos, porque facilitará a penetração do nitrato de manganês, nos poros mais pequenos.

Tabela 7.7 Análise das soluções de nitrato de manganês, com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónia, a diferentes temperaturas.

| | | 30°C | 40°C | 50°C |
|---------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Nitrato de manganês | $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | 1,315 | 1,315 | 1,315 |
| | $\sigma \text{ (mS/cm)}$ | 145,8 | 169,9 | 194,7 |
| Solução de 10 g/L | $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | 1,300 | 1,295 | 1,295 |
| | $\sigma \text{ (mS/cm)}$ | 152,3 | 177,8 | 204 |
| Solução de 20 g/L | $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | 1,265 | 1,265 | 1,265 |
| | $\sigma \text{ (mS/cm)}$ | 175,8 | 184,2 | 211 |

7.3.2. Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto

Medimos a tensão superficial das soluções preparadas com adição de diferentes concentrações de nitrato de amónio. Utilizámos as concentrações de 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1% e 0,5%.

Na tabela 7.8, temos os valores de tensão superficial para as diferentes concentrações.

Sabemos que a tensão superficial inicial do nitrato de manganês, com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$, é de 102,46 mN/m. Verificámos que este valor decai com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónio. Considerando o gráfico da figura 5.15, onde se verifica que a tensão superficial de soluções com eletrólitos adicionados aumenta com o aumento da concentração [3], seria de esperar que a tensão superficial destas soluções aumentasse.

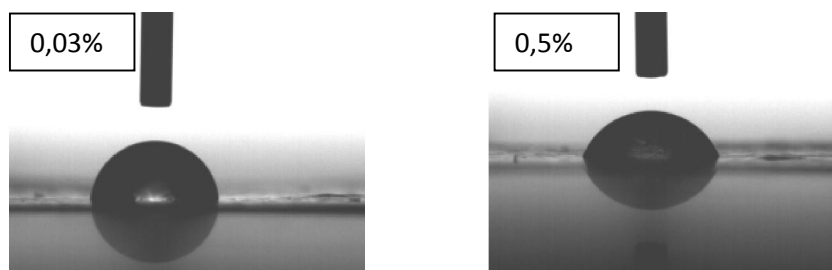
Tabela 7.8 Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónio em nitrato de manganês com densidade 1,2g/cm³.

| Concentração (%) | Tensão superficial (mN/m) | Erro (mN/m) | Volume (μl) |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------|
| 0,03 | 97,32 | 0,13 | 4,43 |
| | 97,35 | 0,13 | 4,43 |
| | 97,36 | 0,13 | 4,44 |
| | 92,90 | 0,14 | 4,43 |
| 0,05 | 92,71 | 0,13 | 3,77 |
| | 93,28 | 0,13 | 3,81 |
| | 88,57 | 0,14 | 4,43 |
| 0,08 | 88,70 | 0,15 | 4,58 |
| | 87,96 | 0,13 | 3,51 |
| | 85,65 | 0,14 | 4,19 |
| 0,10 | 85,67 | 0,15 | 3,78 |
| | 87,02 | 0,14 | 4,22 |
| | 75,06 | 0,12 | 3,32 |
| 0,50 | 74,85 | 0,12 | 3,73 |
| | 76,94 | 0,12 | 3,89 |

A redução da tensão superficial, com o aumento da concentração, pode estar relacionada com a diminuição da densidade da solução pois, como vimos, pela equação 6.2, o cálculo da tensão superficial, depende diretamente da densidade da solução. Sabendo que a densidade da solução diminui com o aumento da concentração de nitrato de amónio adicionado, é de esperar que a tensão superficial também diminua.

Na figura 7.14, registámos o instante da queda de gotas de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de nitrato de amónio, numa superfície de tântalo metálico, que utilizámos para medir o ângulo de contacto entre a superfície e as soluções.

Verificámos uma ligeira diferença, quando comparamos as concentrações 0,03% e 0,05% de nitrato de amónio. O ângulo formado é ligeiramente maior para a concentração mais baixa.

**Figura 7.14** Fotografias da queda de gotas de nitrato de manganês, com uma concentração de 0,03% e 0,5% de nitrato de amónio, numa superfície de tântalo metálico.

A figura 7.15 revela-nos a evolução do ângulo de contacto, ao longo do tempo, para as diferentes soluções analisadas.

Verificamos uma diminuição do ângulo de contacto, entre a solução e a superfície de tântalo metálico, com o aumento da concentração de nitrato de amónio, NA, resultado que está de acordo com a diminuição observada do valor da tensão superficial.

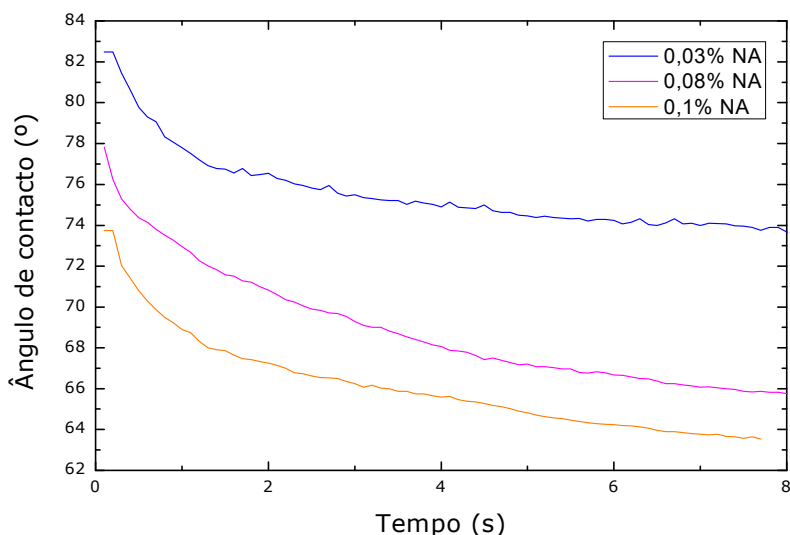


Figura 7.15 Variação do ângulo de contacto, de soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de nitrato de amónio, em superfícies de tântalo metálico. NA - nitrato de amónio.

7.3.3. Medidas de TGA/DSC

A TGA/DSC foi primeiro medida no nitrato de amónio para determinarmos a temperatura de decomposição da solução. Este parâmetro permite-nos prever se a adição do nitrato de amónio ao nitrato de manganês deixará resíduos na estrutura porosa do condensador, após a conversão em dióxido de manganês.

No gráfico da figura 7.16 está registada a análise térmica do nitrato de amónio, realizada em cadinhos de alumínio, em atmosfera ambiente, até uma temperatura de 550°C.

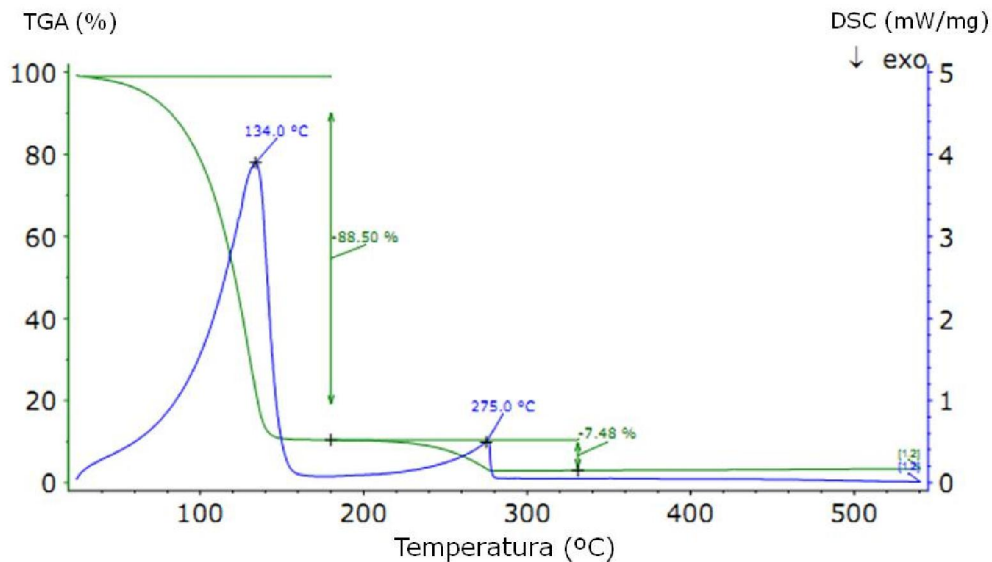
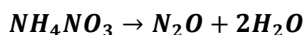


Figura 7.16 Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de nitrato de amónio.

O nitrato de amónio apresenta duas perdas de massa significativas, acompanhadas por dois picos endotérmicos, correspondentes à evaporação de água e à decomposição do nitrato de amónio, que pode ser descrito pela equação:



Equação 7.1

No total, o nitrato de amónio, durante a decomposição térmica, perde aproximadamente cerca de 96% da sua massa inicial. A temperatura a que ocorre a decomposição final do nitrato de amónio é de aproximadamente 275°C, que é muito próxima da temperatura de pirólise utilizada para decomposição do nitrato de manganês.

Podemos então afirmar que, quando adicionamos nitrato de amónio ao nitrato de manganês, fica uma percentagem muito reduzida de material no interior do ânodo, após a pirólise, para formação da camada semicondutora.

Na figura 7.17, apresentamos a análise térmica TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com 0,05% de nitrato de amónio, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto. Há uma perda de massa inicial de aproximadamente 62,3%, associada a dois picos endotérmicos (87 °C e 98 °C), que correspondem à evaporação da água. Existe ainda uma pequena perda de massa, de 1,5%, a 132°C, que poderá estar associada ao início da decomposição do nitrato de amónio, pois coincide com o pico observado no gráfico da figura 7.16.

Verificámos duas perdas de massa, de 6,71% e 8,54%, associadas aos picos endotérmicos que correm por volta de 160,5 °C e 298,1 °C, respetivamente. A presença do nitrato de amónio parece retardar o início da decomposição do nitrato de manganês.

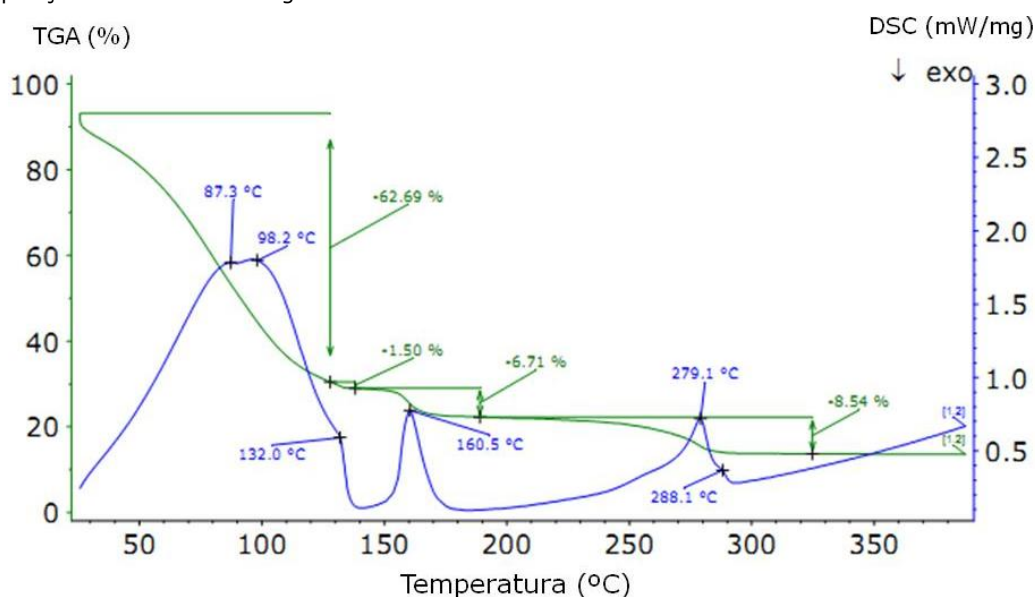


Figura 7.17 Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês, com a adição de 0,05% de nitrato de amónio.

Os gráficos da figura 7.18 representam a análise TGA e DSC, obtida com soluções de nitrato de manganês, sem e com a adição de diferentes concentrações de nitrato de amónio, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

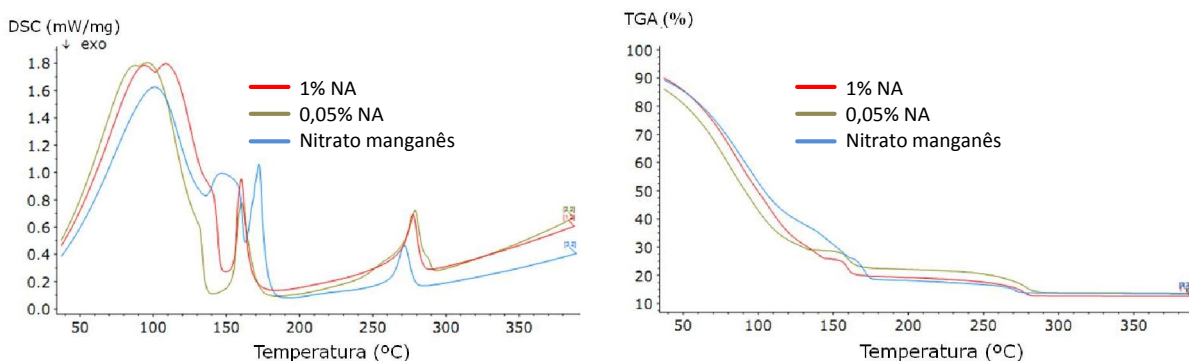


Figura 7.18 Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de nitrato de amónio.

Há um ligeiro deslocamento nos picos das transformações endotérmicas para temperaturas mais elevadas quando se utiliza o nitrato de amónio, não sendo muito significativo. A temperatura de decomposição final é próxima de 280 °C, que é a temperatura de pirólise utilizada na produção dos condensadores.

7.3.4. Medidas de DRX

As soluções de nitrato de manganês com nitrato de amónio foram depositadas sobre vidro, tendo sido analisadas duas concentrações: 0,05% e 0,5%. Na figura 7.19, mostramos os difratogramas das soluções analisadas.

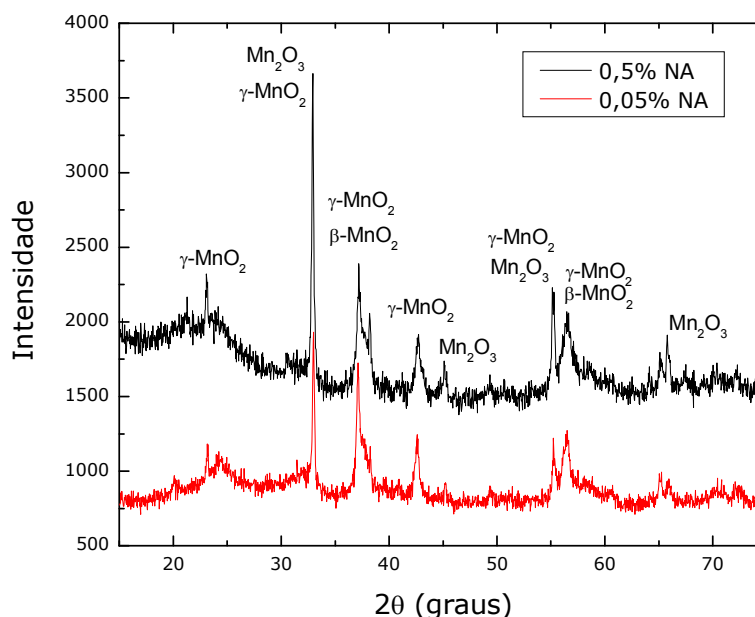


Figura 7.19 Difratogramas da decomposição do nitrato de manganês, com concentrações diferentes de nitrato de amónio, NA.

Também neste caso, a maioria dos picos pode ser atribuída às reflexões de γ - MnO_2 (que é um crescimento intercalar da pirolusite e da ramesdelite) ou às reflexões de Mn_2O_3 . Verificámos que a utilização de nitrato de amónio poderá intensificar alguns planos de difração, não se observando grandes variações em termos estruturais.

7.3.5. Produção dos condensadores com a adição de nitrato de amónio

O nitrato de amónio foi adicionado ao nitrato de manganês e realizámos 3 DOEs (Design of Experience) na TFP 5. Este equipamento possui um ciclo de 6 minutos e dois pré-aquecimentos antes da pirólise - o primeiro a 80 °C e o segundo a 120 °C. A temperatura de pirólise, nesta máquina, é de 280 °C, com uma duração aproximada de 5 minutos.

- *Primeiro DOE*

Na tabela 7.9 estão as variações efetuadas neste conjunto de testes.

Utilizámos o 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, produzido com pó de 80 e 150k CV/g. Em cada variação produzimos cerca de 180 condensadores e testámos diferentes receitas de TFP e concentrações de nitrato de amónio, a 10 g/l e 20 g/l.

As letras K e L foram utilizadas para designar a densidade do nitrato de manganês, 1,2 g/cm³ e 1,3 g/cm³, respetivamente.

A referência (REF) e a variação 1 (VAR 1) apresentam no total 14 banhos, enquanto as restantes variações possuem apenas 8 banhos.

Por serem em pequenas quantidades, todos os condensadores foram produzidos só até às camadas de contacto (antes do encapsulamento).

Tabela 7.9 Variações executadas no 1º DOE, realizado com a adição de nitrato de amónio ao nitrato de manganês.

| | |
|--------------|---|
| REF | 12 K + 2 L (todos os banhos sem NH_4NO_3) |
| VAR 1 | 10 K sem NH_4NO_3 + 2 K com 10g/l de NH_4NO_3 + 2L com 10g/l de NH_4NO_3 |
| VAR 2 | 4 K sem NH_4NO_3 + 2 K com 10 g/l de NH_4NO_3 + 2L com 10 g/l de NH_4NO_3 |
| VAR 3 | 6 K com 10 g/l de NH_4NO_3 + 2L com 10 g/l de NH_4NO_3 |
| VAR 4 | 6 K com 20 g/l de NH_4NO_3 + 2L com 20 g/l de NH_4NO_3 |

K – Banhos em nitrato de manganês com densidade $1,2 \text{ g/cm}^3$

L – Banhos em nitrato de manganês com densidade $1,3 \text{ g/cm}^3$

As fotografias obtidas, após a conclusão dos banhos internos, são mostradas na figura 7.20.

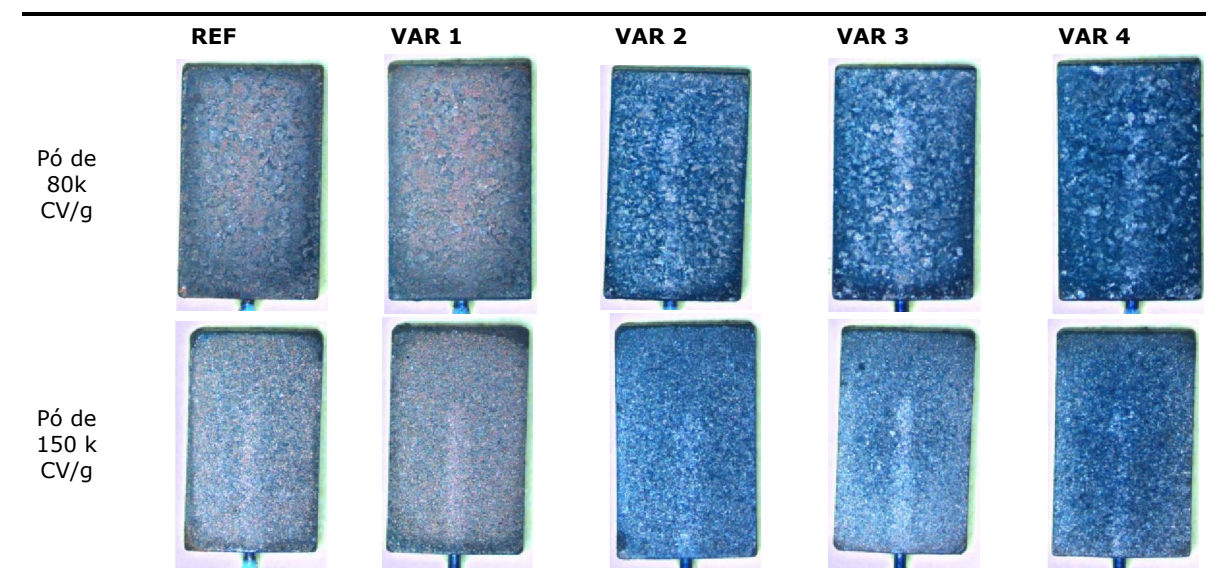


Figura 7.20 Fotografias dos ânodos, após os banhos para formação da camada interna de dióxido de manganês

Estes ânodos, depois de formado o dielétrico, ficam azuis. Com o crescimento do semiconductor, ficam pretos (que é a cor do dióxido de manganês, formado por pirólise).

É possível avaliar grosseiramente a cobertura dos condensadores através da sua cor, após a realização dos banhos mais internos. Os mais azuis apresentaram pior cobertura, pois sendo esta a cor do dielétrico, significa que ainda possuem alguma superfície da camada dielétrica sem cobertura.

Observando as imagens dos ânodos, é fácil verificar que todos os que possuem menos banhos apresentam ainda uma cor azulada, indicando que a cobertura do dielétrico à superfície não está completa. Por outro lado, poderá também significar que houve formação da camada semicondutora mais no interior do ânodo e não tanto à superfície.

Observando os valores de cobertura, para cada variação, com cada um dos pós (tabela 7.10), verificamos que para o pó de 80k CV/g, obtivemos uma cobertura semelhante à referência, nas variações com menos banhos, quando utilizámos o nitrato de amónio.

Em relação ao pó de 150k CV/g, atingimos uma cobertura bastante superior à referência, mesmo com apenas metade dos banhos.

Tabela 7.10 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE. Os valores são dados em percentagem.

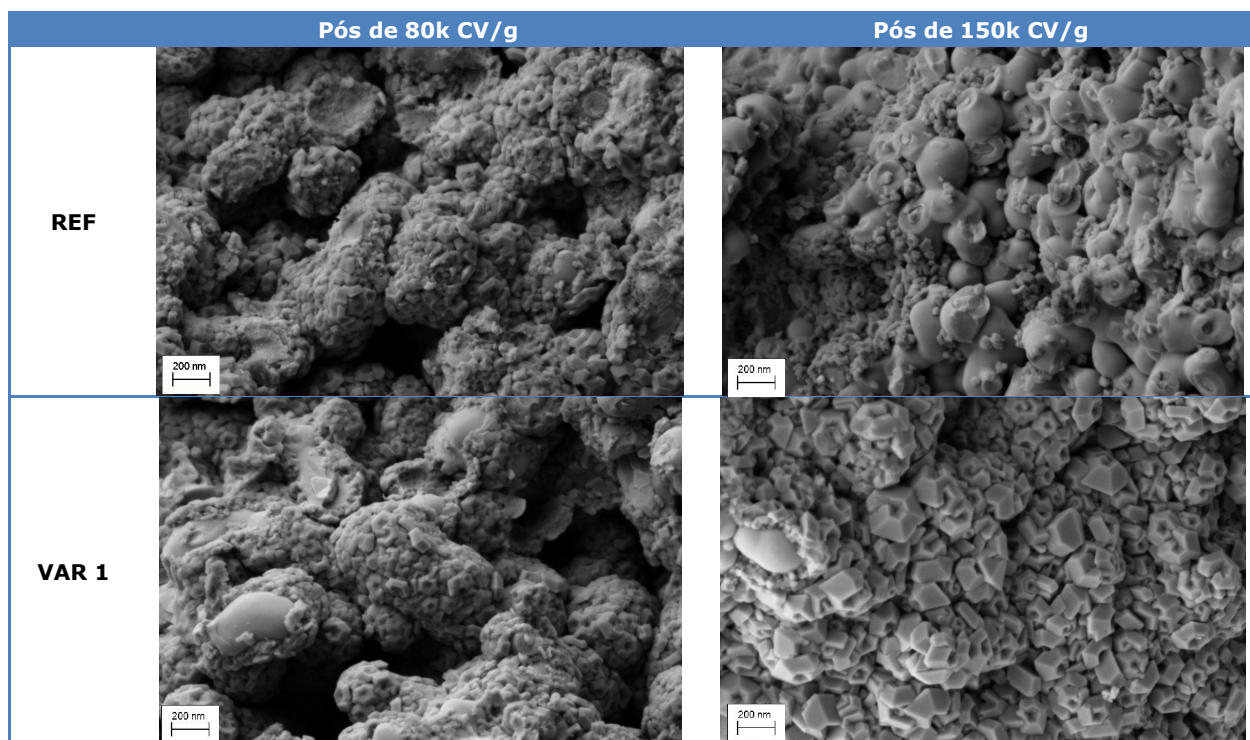
| | REF | VAR 1 | VAR 2 | VAR 3 | VAR 4 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pó de 80k CV/g | 96,41 | 95,92 | 96,17 | 96,08 | 94,38 |
| Pó de 150 k CV/g | 80,15 | 80,81 | 88,67 | 89,37 | 80,22 |

A diferença entre a cobertura das diferentes variações, realizadas com o pó de 150k CV/g, pode residir no facto de os banhos com nitrato de manganês, sem a adição de nitrato de amónio, taparem os poros mais à superfície, não permitindo depois uma cobertura mais interna.

Se compararmos a variação 1 com a 2, esta faz o mesmo número de banhos com o NH_4NO_3 e menos banhos sem o NH_4NO_3 , o que pode sugerir que a VAR 1 tem banhos a mais sem nitrato de amónio, que estão a preencher os poros mais à superfície.

É de evidenciar que a referência e a variação 1 possuem o dobro dos banhos das restantes variações e que apresentam uma cobertura muito semelhante ou até inferior.

Na figura 7.21, apresentamos fotografias obtidas por SEM dos condensadores produzidos no 1º DOE, em corte, já com as camadas de contacto formadas e na zona central de mais difícil impregnação.



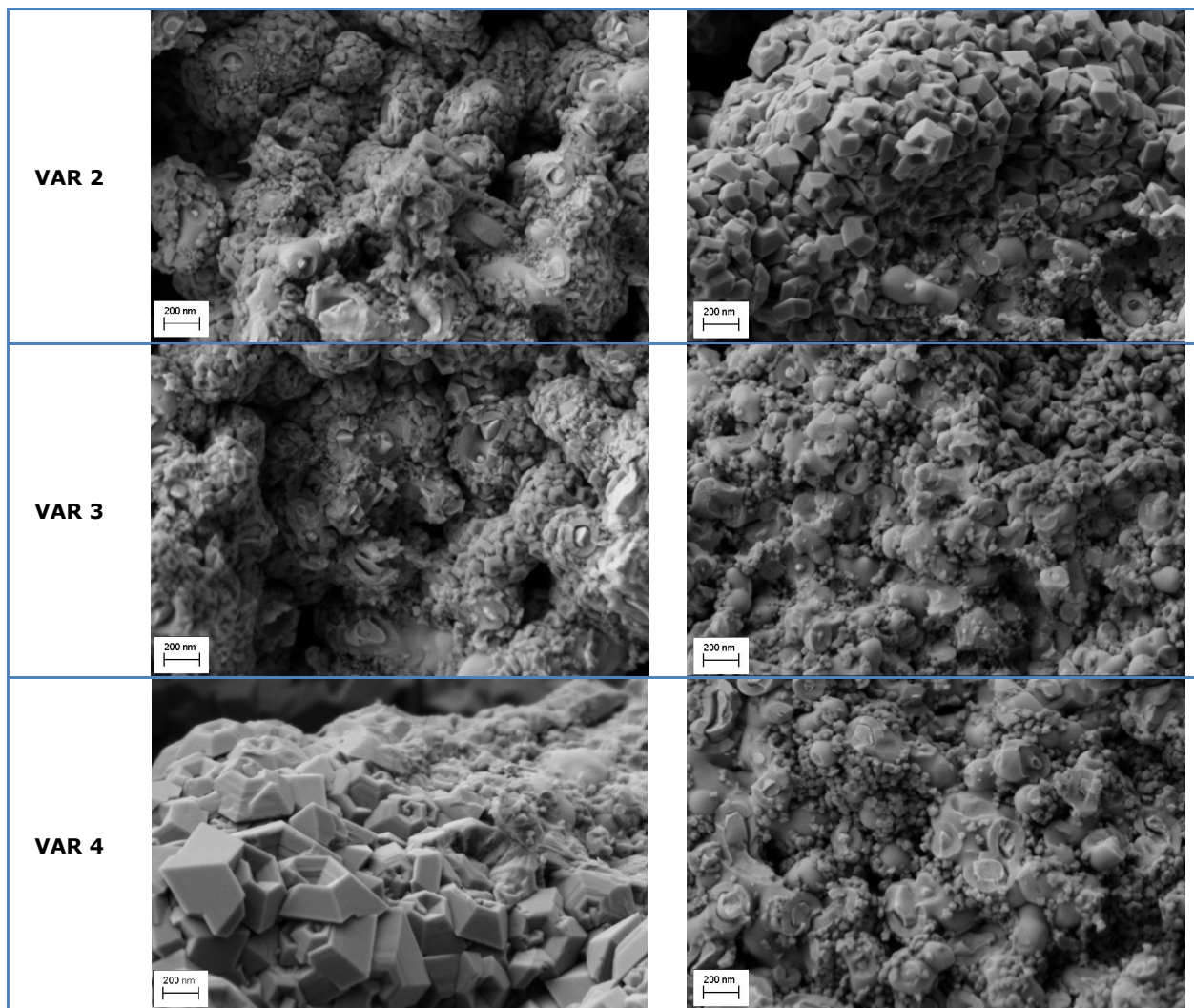


Figura 7.21 Micrografias obtidas por SEM dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a adição de nitrato de amónio.

Verificamos que, relativamente aos ânodos produzidos com pó de 80k CV/g, os condensadores possuem o dielétrico completamente coberto. Nos produzidos com pó de 150k CV/g, em algumas variações ainda é possível observar superfície do dielétrico sem cobertura.

Em algumas observa-se um dióxido de manganês com uma estrutura piramidal hexagonal, que se assemelha à do tipo rutilo observada no dióxido de manganês ($\beta\text{-MnO}_2$).

Nos gráficos da figura 7.22 registámos a variação dos parâmetros elétricos do 1ºDOE, com nitrato de amónio, com pó de 80k CV/g. Os parâmetros foram medidos após a formação das camadas de contacto.

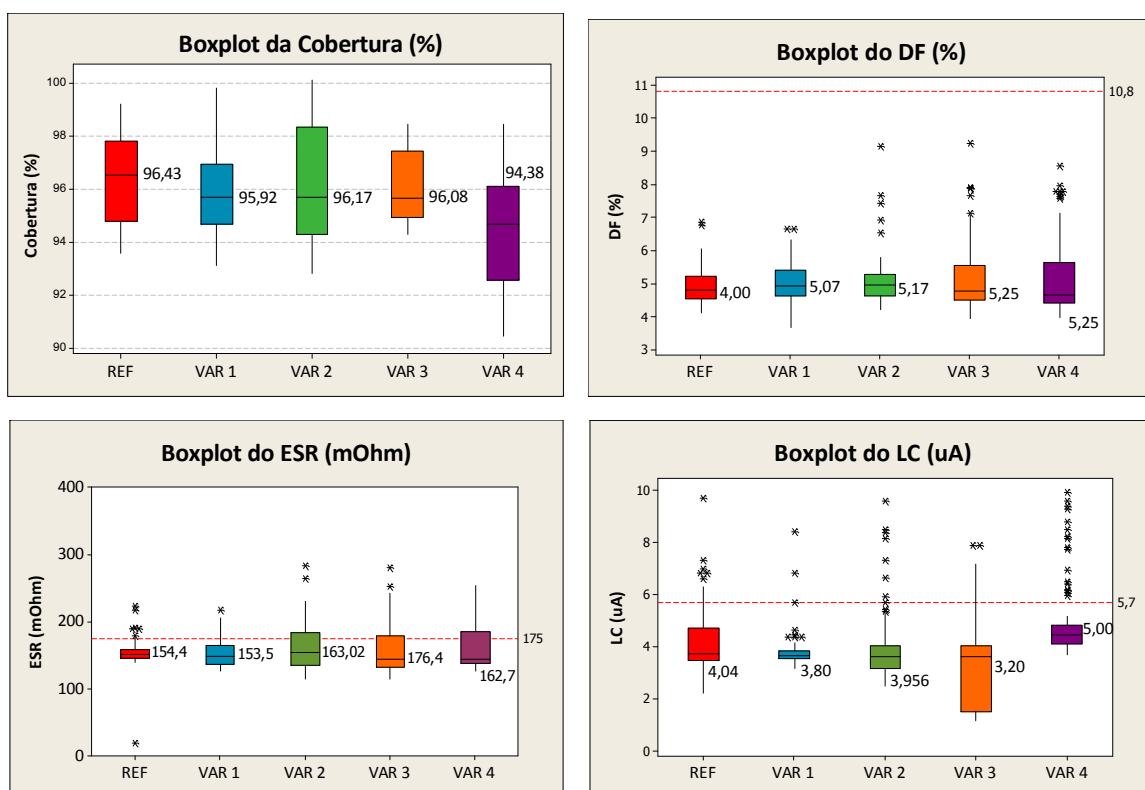


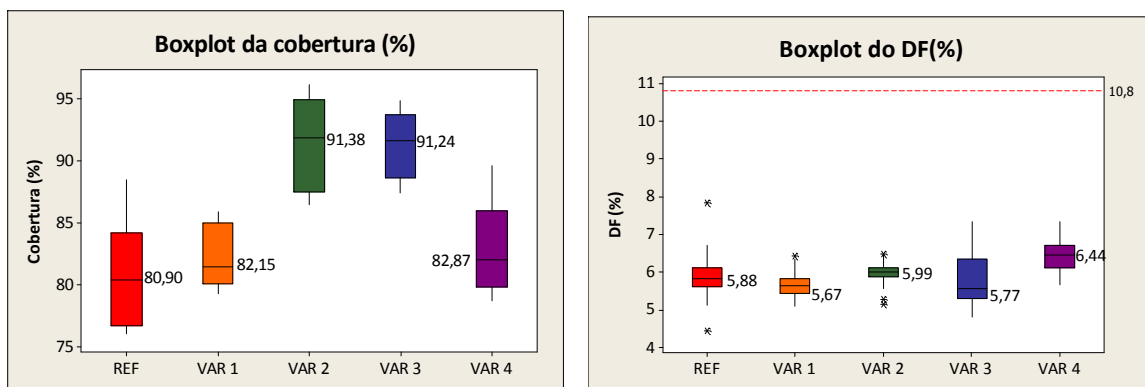
Figura 7.22 Gráficos da cobertura e dos parâmetros elétricos, obtidos no 1ºDOE do nitrato de amónio, com condensadores produzidos com pó de 80k CV/g. Medidas realizadas após formação da camada de contacto.

Os resultados estão dentro dos limites impostos, para este tipo de condensadores. A referência continua a ser a que tem melhores DF e ESR, embora as outras variações registem resultados igualmente bons.

Em relação à corrente de fuga, há uma ligeira melhoria com a utilização do nitrato de amónio.

A figura 7.23 mostra-nos a variação dos parâmetros elétricos do 1ºDOE com nitrato de amónio, com o pó de 150k CV/g. Estes valores foram medidos, após a formação das camadas de contacto.

Verificamos que, em valores médios, todos os parâmetros estão abaixo dos limites, com valores muito semelhantes, dentro da mesma ordem de grandeza. A variação 3 apresenta um valor médio de ESR mais elevado e grande dispersão nos valores.



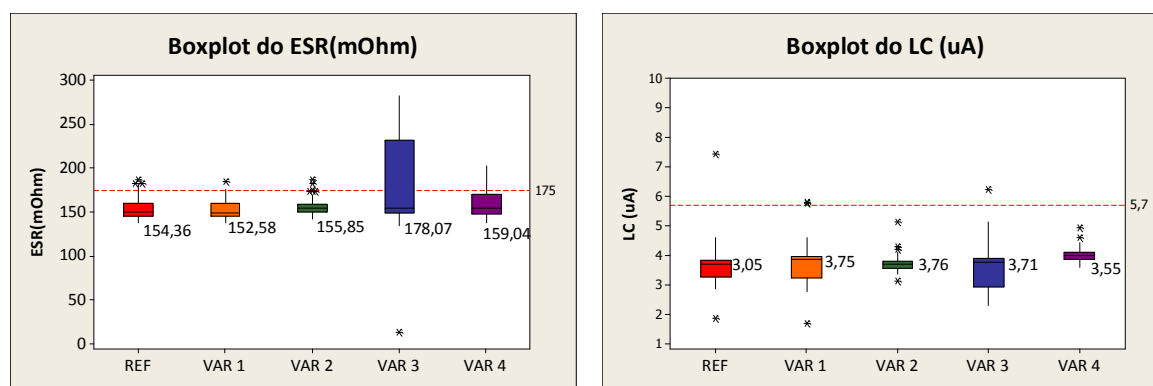


Figura 7.23 Gráficos da cobertura e dos parâmetros elétricos, obtidos no 1ºDOE do nitrato de amónio, com condensadores produzidos com pó de 150k CV/g.

- Segundo DOE

Para definir as variações a realizar no segundo conjunto de testes, tivemos em consideração o valor das coberturas obtidas, com os condensadores produzidos com o pó de 150k CV/g, pois o principal objetivo deste trabalho era impregnar os condensadores com pó de mais elevado CV. Utilizámos apenas o 150 μ F/10V, com pó de 150k CV/g.

A tabela 7.11 resume as variações do 2º DOE, com o nitrato de amónio. Devido à má cobertura obtida com a concentração mais elevada, utilizámos apenas a concentração de 10 g/l de NH_4NO_3 , adicionado ao nitrato de manganês. Mais uma vez, testámos diferentes receitas de TFP e optámos por repetir a VAR 2, pois foi a que apresentou melhores resultados de cobertura no 1º DOE.

Tabela 7.11 Descrição das variações executadas no 2º DOE, realizado com a adição de nitrato de amónio ao nitrato de manganês.

| | |
|--------------|---|
| REF | 14 K + 2 L (todos os banhos sem NH_4NO_3) |
| VAR A | 2K sem NH_4NO_3 + 12 K com 10g/l de NH_4NO_3 + 2L sem NH_4NO_3 |
| VAR B | 14 K com 10 g/l de NH_4NO_3 + 2L sem de NH_4NO_3 |
| VAR C | 6 K com 10 g/l de NH_4NO_3 + 2L sem de NH_4NO_3 |
| VAR 2 | 4 K sem NH_4NO_3 + 2 K com 10 g/l de NH_4NO_3 + 2L com 10 g/l de NH_4NO_3 |

K – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm³
L – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,3 g/cm³

A referência fez a receita normal na máquina, com 16 banhos em nitrato de manganês (2 banhos a mais que os condensadores produzidos com pó de 80k CV/g).

As VAR A e VAR B fizeram também 16 banhos, mas com variação no número de banhos com NH_4NO_3 , enquanto as VAR C e VAR 2 realizaram no total 8 banhos, variando também o número de banhos com NH_4NO_3 . Em cada situação foram produzidos cerca de 180 condensadores, que seguiram os passos de fabrico, até à formação das camadas de contacto.

Na tabela 7.12, vemos os valores de cobertura. Qualquer variação deste DOE obteve uma cobertura bastante superior às obtidas do 1º DOE. As séries que fizeram metade dos banhos, atingiram uma cobertura muito próxima das produzidas com os 16 banhos, o que pode indicar que ultrapassámos o número ideal de banhos a utilizar na impregnação deste tipo de condensadores.

Tabela 7.12 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 2º DOE. Valores em percentagem.

| | REF | VAR A | VAR B | VAR C | VAR 2 | VAR 2 – 1ºDOE |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| Cobertura 2º DOE | 92,37 | 91,97 | 92,77 | 91,09 | 90,14 | 88,67 |

A diferença nas coberturas do 1º e 2º DOE poderá ser justificada pela alteração de algum parâmetro na máquina de produção (fluxo de vapor durante a pirólise, erros ocorridos durante os ciclos, entre outros).

Na figura 7.24, mostramos fotografias, obtidas por SEM, dos condensadores do 2º DOE, em corte, na zona mais central, de mais difícil impregnação.

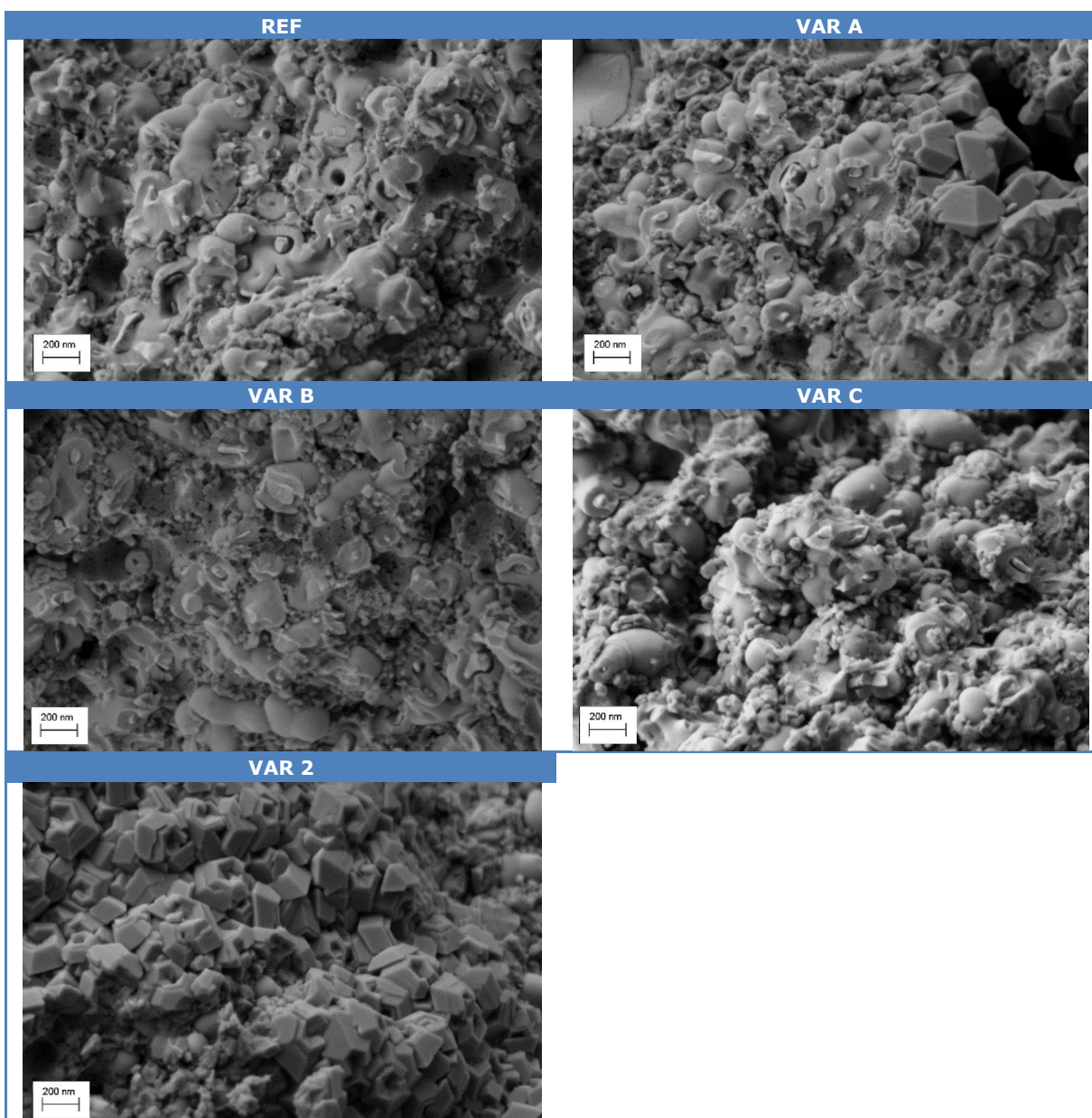


Figura 7.24 Micrografias obtidas por SEM dos condensadores produzidos no 2º DOE, com a adição de nitrato de amónio.

Verificamos que os condensadores ainda possuem dielétrico por cobrir. As variações A e 2 apresentam zonas de estruturas de dióxido de manganês com grão maior.

As micrografias da figura 7.25, também foram obtidas por SEM, com diferentes ampliações, mostram a superfície dos ânodos produzidos com a VAR A (em cima) e VAR B (em baixo), antes da formação da camada

mais externa de dióxido de manganês. É uma estrutura muito fechada, o que pode justificar o baixo valor de cobertura obtido para estes condensadores.

A VAR B, que foi submetida a mais banhos em nitrato de manganês com nitrato de amónio, parece ter uma superfície com uma estrutura mais rugosa, que pode indicar que há uma maior acumulação de material à superfície do ânodo.

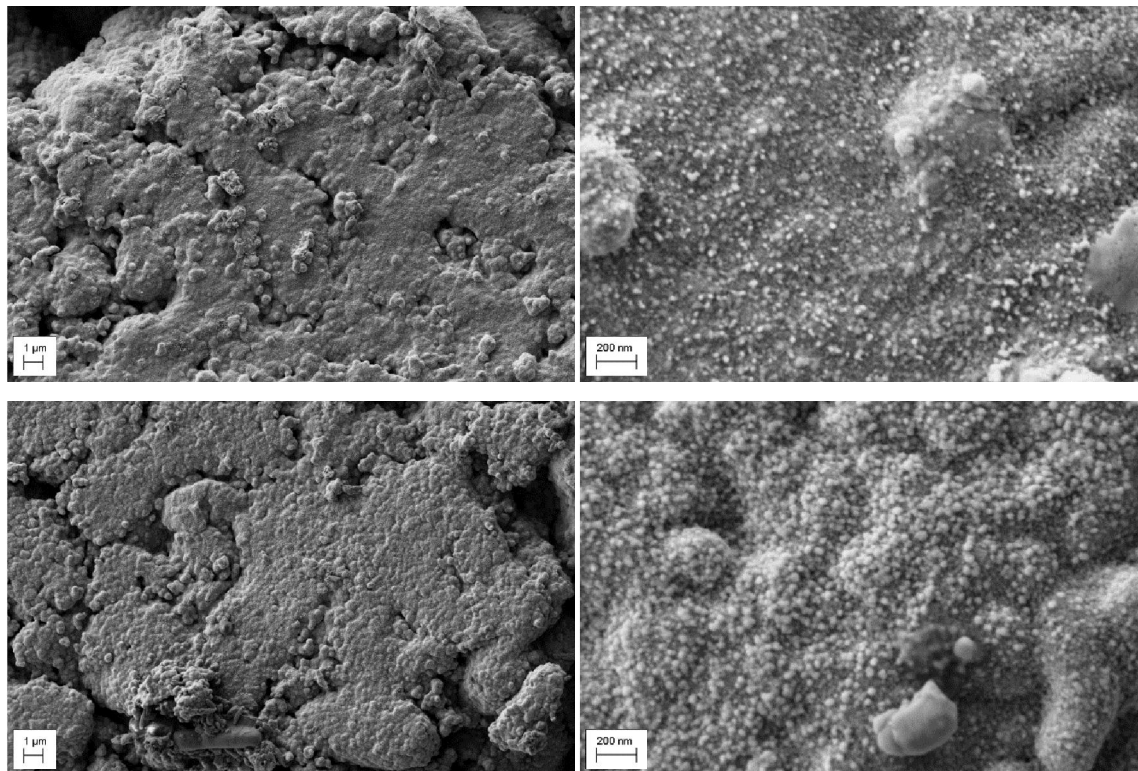
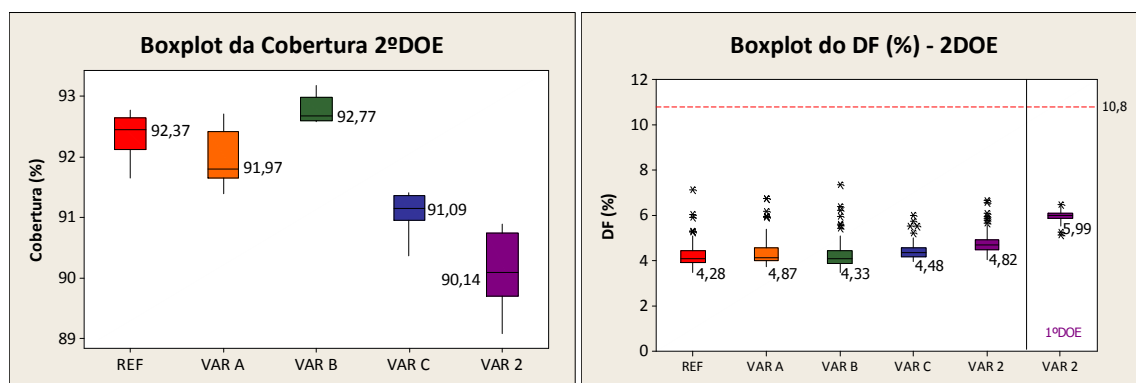


Figura 7.25 Micrografias obtidas por SEM das superfícies de ânodos produzidos com a VAR A (em cima) e com a VAR B (em baixo).

Nos gráficos da figura 7.26, apresentamos os parâmetros elétricos, do 2º DOE, medidos após a formação da camada de contacto, antes do encapsulamento.

Pelos resultados, verificamos que a variação 2 continua a ser a que apresenta valores mais baixos de ESR e de LC, que pode estar relacionado com o facto de possuírem menos imersões em nitrato de manganês e menos pirólises. A cobertura ainda não tem um valor considerado razoável (superior a 95%). Por esta razão, efetuamos outro DOE, com novas variações, mas mantendo a VAR2.



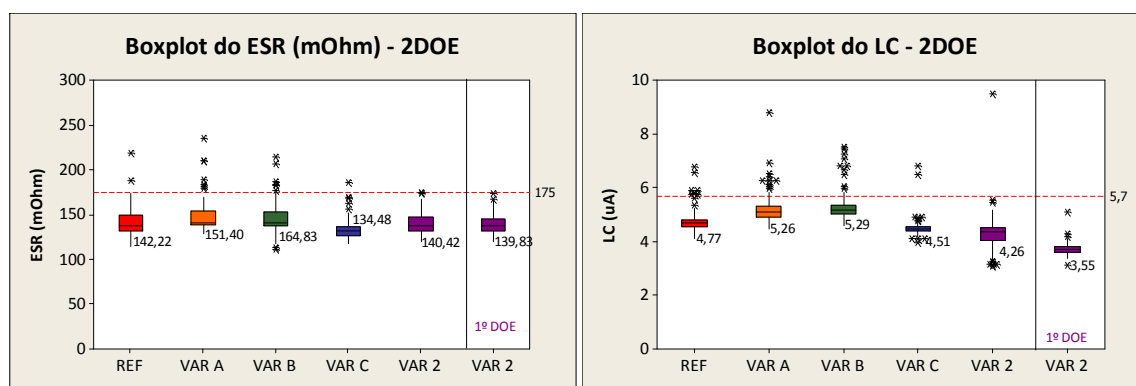


Figura 7.26 Gráficos da cobertura e dos parâmetros elétricos do 2º DOE em nitrato de amônio, com os condensadores produzidos com pó de 150k CV/g.

- Terceiro DOE

Neste conjunto, utilizámos o 150 μ F/10 V, com pó de 150k CV/g. Para além da referência normal (16 banhos em nitrato de manganês), fizemos outra com metade dos banhos, REF 2, para termos uma referência comparável com a variação 2 (o mesmo número de banhos - 6 banhos K + 2 banhos L). Efetuámos ainda a VAR L, com o mesmo número de banhos que a variação 2, mas só com banhos de mais alta densidade (1,3 g/cm³).

Optámos por produzir condensadores em número suficiente que permitisse o seu encapsulamento, e a realização do teste final, onde são medidos os parâmetros elétricos, após o seu envelhecimento, com valores mais fiáveis.

Na tabela 7.13, sintetizámos as variações do 3º DOE, com a adição de nitrato de amônio ao nitrato de manganês.

Tabela 7.13 Variações executadas no 3º DOE, realizado com a adição de nitrato de amônio ao nitrato de manganês.

| | |
|--------------|--|
| REF | 14 K + 2 L (todos os banhos sem NH ₄ NO ₃) |
| REF 2 | 6 K sem NH ₄ NO ₃ + 2L sem NH ₄ NO ₃ |
| VAR L | 8 L com 10 g/l de NH ₄ NO ₃ |
| VAR 2 | 4 K sem NH ₄ NO ₃ + 2 K com 10 g/l de NH ₄ NO ₃ + 2L com 10 g/l de NH ₄ NO ₃ |

K – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm³
L – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,3 g/cm³

Na tabela 7.14 é possível observar os valores de cobertura obtidos para cada variação produzida no 3º DOE.

Tabela 7.14 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 3º DOE

| | REF | REF 2 | VAR L | VAR 2 | VAR 2 – 1ºDOE | VAR 2 – 2ºDOE |
|-----------|------|-------|-------|-------|---------------|---------------|
| Cobertura | 92,2 | 86,6 | 89,9 | 87,0 | 88,67 | 90,14 |

Como era esperado, o valor de cobertura na referência é o mais elevado, mas com o dobro dos banhos das restantes variações. Comparando as variações com o mesmo número de banhos, a VAR L obteve maior valor de cobertura, o que confirma que a introdução de banhos, com densidade mais elevada, pode melhorar a cobertura.

Nos gráficos da figura 7.27, está a variação dos parâmetros elétricos do 3º DOE. Estes valores foram medidos após a formação da camada de contacto, antes do encapsulamento. Todos os valores deste DOE estão abaixo do limite para este tipo de condensadores. Em geral, as variações produzidas com NH₄NO₃ apresentam valores mais baixos que os da referência.

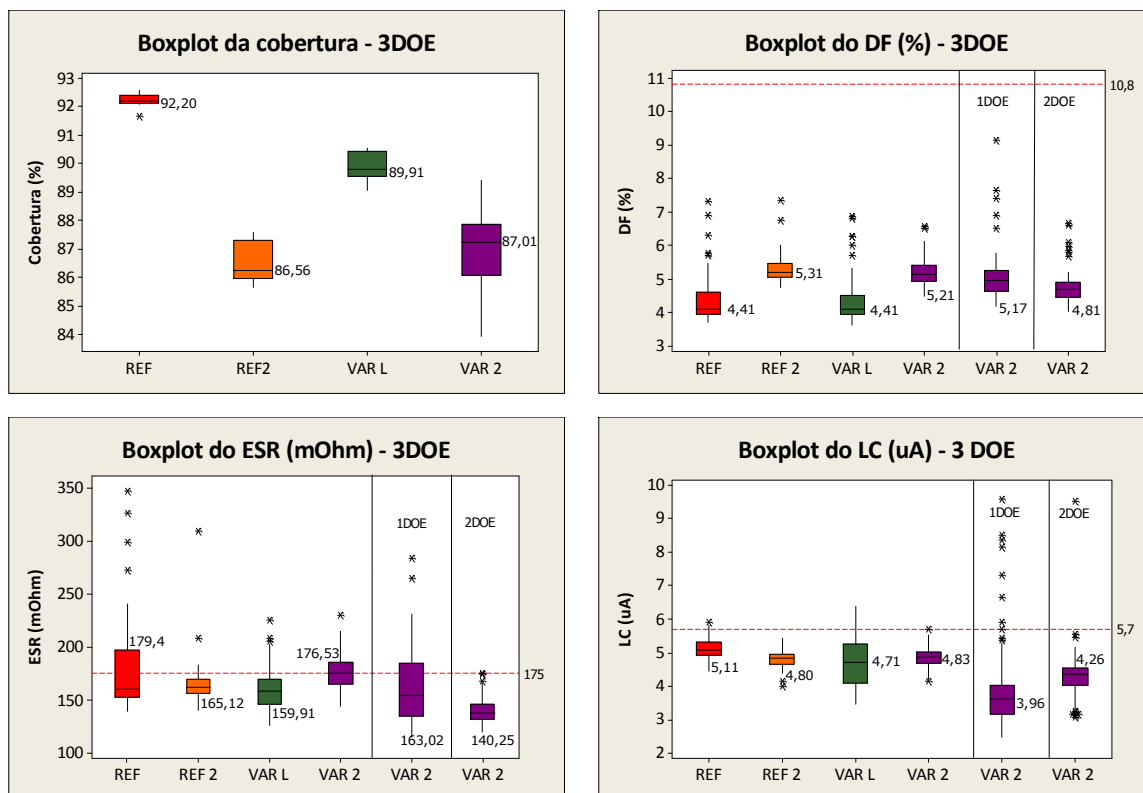


Figura 7.27 Gráficos da cobertura e dos parâmetros elétricos obtidos no 3ºDOE do nitrato de amônio, após a formação da camada catódica dos condensadores produzidos com pó de 150k CV/g.

Na figura 7.28, apresentamos os gráficos obtidos no teste final, com medidas efetuadas após o envelhecimento do condensador.

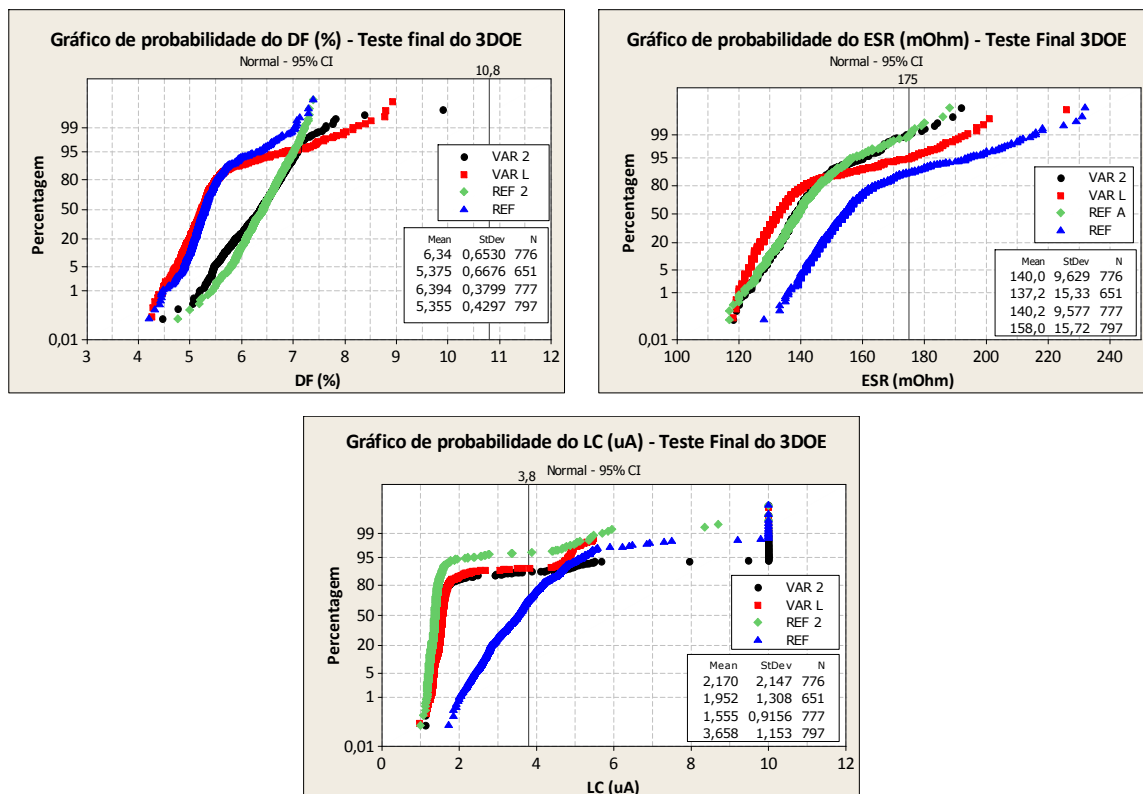


Figura 7.28 Gráficos do DF, ESR e LC obtidos no 3ºDOE do nitrato de amônio, após o envelhecimento dos condensadores produzidos com pó de 150k CV/g.

As variações com melhores resultados de DF são a referência e a VAR L.

A referência é a que apresenta piores resultados de ESR e LC, que podem ser justificados por ter um maior número de camadas de dióxido de manganês (aumentando o ESR) e de pirólises, sofrendo o dielétrico maiores danos, que provocam um aumento na corrente de fuga.

Cerca de 60% dos condensadores da referência ultrapassaram o valor limite de LC e 80% excedem o valor limite de ESR.

Os resultados do teste final estão em consonância com os obtidos após a formação das camadas de contacto.

Nos 3 DOEs que realizámos com a adição do nitrato de amónio ao nitrato de manganês não verificámos grandes benefícios na sua utilização. O nitrato de amónio melhora a cobertura, mas não o suficiente para obtermos um condensador com uma perda de capacidade aceitável.

A nível de LC, apresentavam uma elevada percentagem de falhas.

Por estas razões, decidimos abandonar os testes com o nitrato de amónio e iniciar os estudos com outro tipo de surfactante.

7.4. ADIÇÃO DE POEA A ÁGUA E ÁCIDO ACÉTICO

O POEA – polyethoxylated tallowamine ou amina gorda polietoxilada, é um surfactante não-iónico que precipita quando adicionado a nitrato de manganês.

Adicionámos este surfactante à água para lavagem dos ânodos, antes da sua imersão em nitrato de manganês, ou ao ácido acético, utilizado na reformação dos ânodos, após cada duas pirólises.

Na figura 7.29, temos as soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de POEA. Houve precipitado em todas as concentrações ensaiadas.

O nitrato de manganês com POEA é desaconselhado já que não se prevê qualquer benefício na redução da tensão superficial e, provavelmente, o precipitado iria obstruir os poros mais externos, impedindo a entrada da solução no interior do condensador.

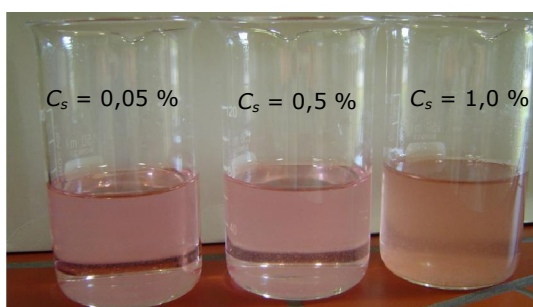


Figura 7.29 Fotografia das soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de POEA.

7.4.1. Medidas de condutividade e pH

Medimos a condutividade do POEA dissolvido em água, a diferentes temperaturas e concentrações. Monitorizámos a condutividade e o pH da solução de ácido acético com o surfactante, também a diferentes

temperaturas e concentrações. Os resultados estão registados na tabela 7.15. Utilizámos estas medidas para estimar o CMC, pois na altura não tínhamos equipamento disponível para medidas de tensão superficial.

Em ambas as situações observámos que a condutividade aumenta com o aumento da concentração de POEA, assim como o pH. A miscibilidade do POEA em água e em ácido acético é total.

Tabela 7.15 Análise das soluções de POEA dissolvido em água e adicionado a ácido acético, em diferentes concentrações de POEA, a diferentes temperaturas.

| % | água | | | ácido acético | | | | | | | |
|------|---|-------|-------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | | | condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | | | | pH | | | |
| | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C | 70 °C |
| 0 | 1,5 | 2,5 | 2,8 | 21,0 | 23,1 | 25,0 | 31,2 | 4,5 | 4,4 | 4,4 | 4,4 |
| 0,01 | 3,0 | 3,8 | 4,7 | 23,9 | 25,5 | 26,3 | 21,2 | 5,9 | 5,8 | 5,7 | 5,7 |
| 0,02 | 3,0 | 5,3 | 6,1 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 0,04 | 5,8 | 8,1 | 10,4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 0,06 | 6,6 | 7,4 | 10,0 | 21,2 | 24,1 | 23,1 | 32,1 | 6,6 | 6,4 | 6,3 | 6,3 |
| 0,08 | 6,5 | 7,5 | 8,7 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 0,1 | 7,6 | 8,7 | 10,3 | 22,5 | 24,7 | 25,4 | 42,1 | 7,2 | 7,0 | 6,9 | 6,6 |
| 0,2 | 12,4 | 14,9 | 17,6 | 26,6 | 27,7 | 35,3 | 45,5 | 7,7 | 7,7 | 7,4 | 7,1 |
| 0,6 | 27,3 | 33,2 | 39,3 | 50,7 | 61,7 | 74,1 | 92,0 | 8,8 | 8,6 | 8,3 | 7,9 |
| 1 | 31,0 | 37,6 | 44,3 | 54,8 | 66,5 | 79,3 | 94,3 | 8,9 | 8,6 | 8,4 | 8,1 |

O gráfico da figura 7.30 mostra a evolução da condutividade do POEA dissolvido em água, em função da sua concentração. Por volta de 0,06% de POEA, observamos uma alteração na inclinação da curva, sugerindo que este é o ponto a que ocorre a CMC.

A solução de ácido acético foi preparada para termos uma condutividade de 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 60 °C. A presença de ácido acético parece provocar uma alteração no CMC, quando se adiciona o POEA, que sobe para cerca de 0,1%.

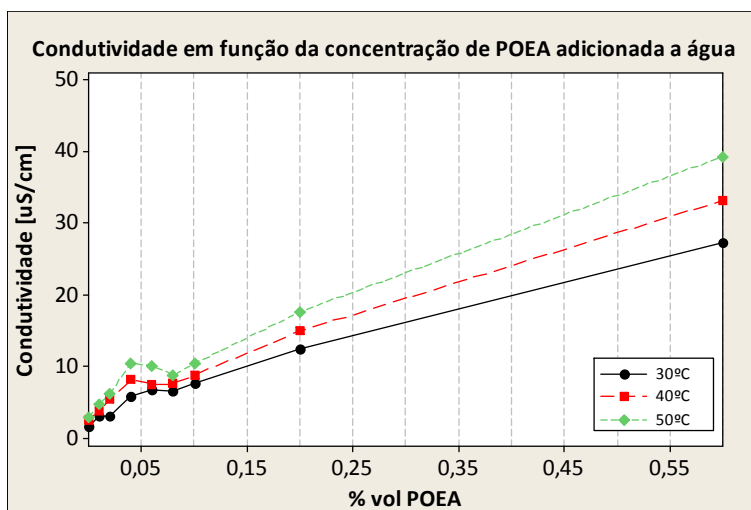
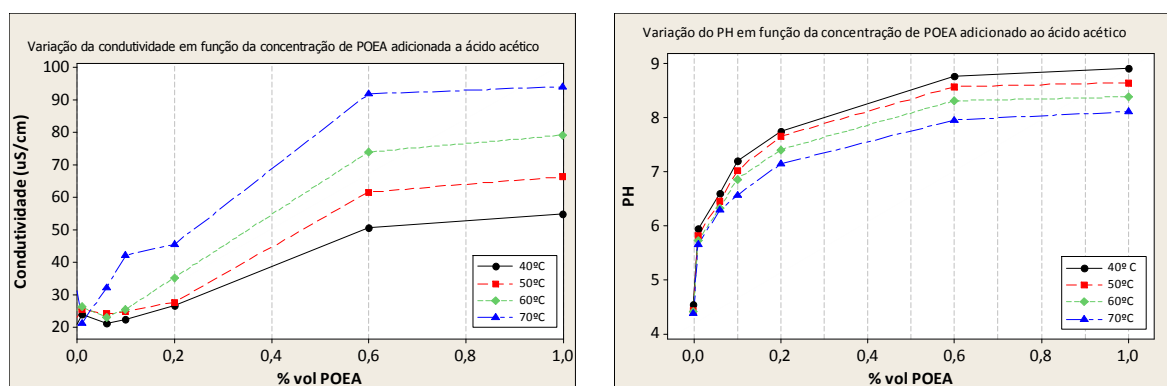


Figura 7.30 Gráfico da condutividade em função da concentração de POEA adicionado a água, para diferentes temperaturas.

Na figura 7.31, temos a variação da condutividade e do pH em função da concentração de POEA em ácido acético. Neste caso, verificamos uma alteração da inclinação da curva da condutividade, em função da concentração de POEA, sugerindo que a CMC ocorre por volta de 0,1% de surfactante adicionado.

As alterações no pH da solução são bastante significativas. Sem POEA, o pH é praticamente constante com a variação da temperatura. Com POEA, mesmo em quantidades reduzidas, provoca um aumento significativo do pH, com as concentrações testadas. Passamos de uma solução ácida (4,5) para uma solução básica (8,9). Esta alteração, pode influenciar o processo de reformação do dielétrico.



7.4.2. Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto

Como neste teste o surfactante foi adicionado a água, e não a nitrato de manganês, medimos a tensão superficial e o ângulo de contacto em soluções de água com o POEA, nas concentrações de 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1%, 0,5%, 0,8% e 1%. Na tabela 7.16, temos os valores de tensão superficial medidos.

Tabela 7.16 Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de POEA em água.

| Concentração (%) | Tensão superficial (mN/m) | Erro (mN/m) | Volume (μ l) |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| 0,03 | 56,93 | 0,10 | 2,69 |
| | 56,19 | 0,10 | 2,45 |
| | 56,18 | 0,10 | 2,63 |
| 0,05 | 51,56 | 0,13 | 2,28 |
| | 51,54 | 0,12 | 2,12 |
| | 51,70 | 0,12 | 2,26 |
| 0,08 | 47,43 | 0,11 | 2,09 |
| | 47,44 | 0,11 | 2,09 |
| | 47,54 | 0,11 | 2,26 |
| 0,1 | 42,66 | 0,10 | 1,79 |
| | 42,75 | 0,10 | 1,79 |
| | 42,12 | 0,12 | 2,29 |
| 0,5 | 41,53 | 0,13 | 2,42 |
| | 41,53 | 0,13 | 2,42 |
| | 41,06 | 0,24 | 3,43 |
| 0,8 | 40,39 | 0,11 | 2,45 |
| | 40,33 | 0,11 | 2,45 |
| | 40,33 | 0,11 | 2,46 |
| 1 | 39,57 | 0,11 | 2,00 |
| | 38,23 | 0,11 | 1,90 |
| | 39,11 | 0,15 | 2,14 |

No gráfico da figura 7.32, podemos observar o comportamento da tensão superficial com o aumento da concentração de POEA adicionado a água. A interceção das duas retas com diferentes inclinações vai-nos dar o ponto CMC, que acontece aproximadamente com 0,10% de POEA. Considerando que o valor inicial da tensão superficial da água é de aproximadamente 72 mN/m, verificamos que este valor, na solução de água com POEA, decresce muito rapidamente, até à concentração de 0,1%. Atingido este valor, continua a decrescer, mas com uma menor inclinação.

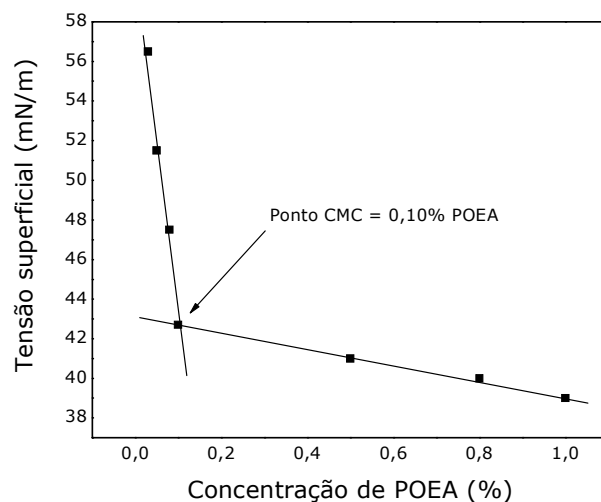


Figura 7.32 Variação da tensão superficial em função da concentração de POEA adicionado a água.

A figura 7.33 representa a evolução do ângulo de contacto ao longo do tempo para diferentes concentrações de POEA adicionado a água. Verificamos uma diminuição do ângulo de contacto entre a solução e a superfície de tântalo metálico com o aumento da concentração de POEA, resultado que está de acordo com a diminuição observada no valor da tensão superficial.

O ângulo de contacto decresce muito rapidamente, estabilizando depois em valores compreendidos entre 45-48° (para as concentrações mais baixas) e 38° (para a concentração de 0,08%).

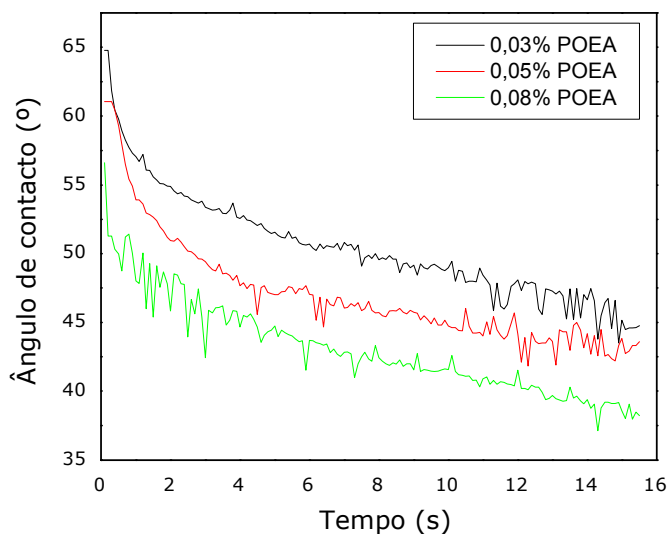


Figura 7.33 Variação do ângulo de contacto, de uma gota de água com diferentes concentrações POEA, em uma superfície de tântalo metálico.

Na figura 7.34, temos fotografias tiradas ao longo de 1,2 s da queda, em um ânodo, de uma gota de água, com diferentes concentrações de POEA.

Para concentrações mais elevadas, a solução é impregnada antes de se desprender da agulha, sendo absorvida pelo ânodo, muito mais rapidamente.

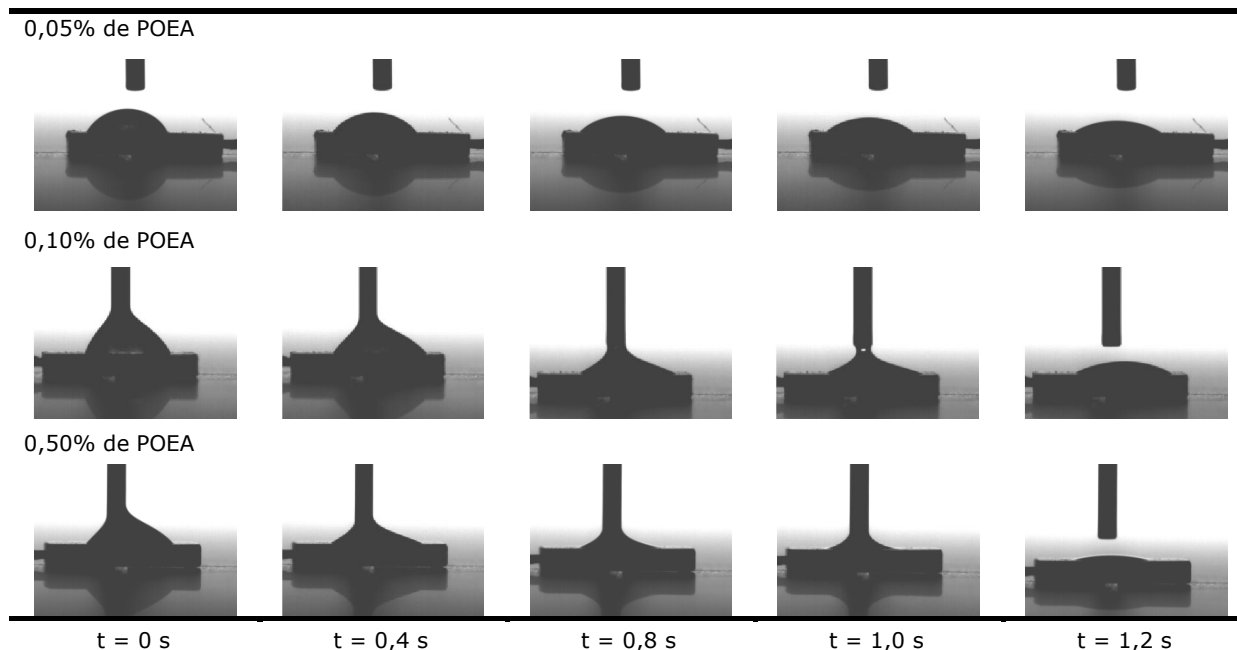


Figura 7.34 Fotografias da impregnação de uma gota de água, com diferentes concentrações de POEA, sobre um ânodo de tântalo.

Foi também medida a tensão superficial da solução utilizada na reformação (com ácido acético), com diferentes concentrações de POEA (tabela 7.17).

A tensão superficial da solução com ácido acético e com POEA adicionado decresce muito rapidamente para concentrações mais baixas. Nas mais elevadas continua a decrescer, mas com uma menor inclinação.

Tabela 7.17 Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de POEA à solução com ácido acético.

| Concentração (%) | Tensão superficial (mN/m) | Erro (mN/m) | Volume (μ l) |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| 0,03 | 54,71 | 0,12 | 2,63 |
| | 54,60 | 0,11 | 2,22 |
| | 54,44 | 0,11 | 2,11 |
| 0,05 | 49,94 | 0,11 | 2,15 |
| | 49,48 | 0,11 | 2,04 |
| | 48,58 | 0,11 | 2,57 |
| 0,08 | 47,07 | 0,12 | 2,27 |
| | 47,48 | 0,12 | 1,99 |
| | 46,58 | 0,12 | 2,34 |
| 0,10 | 45,20 | 0,15 | 1,77 |
| | 44,35 | 0,13 | 2,16 |
| | 44,79 | 0,12 | 2,12 |
| 0,50 | 38,69 | 0,11 | 1,63 |
| | 37,00 | 0,10 | 1,46 |
| | 36,87 | 0,11 | 1,76 |
| 1,00 | 36,36 | 0,13 | 1,38 |
| | 36,40 | 0,13 | 1,23 |
| | 35,40 | 0,12 | 1,03 |

No gráfico da figura 7.35, podemos observar o comportamento da tensão superficial com o aumento da concentração de POEA, adicionado à solução com ácido acético. A interceção das duas retas vai-nos dar o ponto CMC, que acontece aproximadamente com 0,16% de POEA. Como esperávamos, a presença de ácido acético parece retardar o CMC.

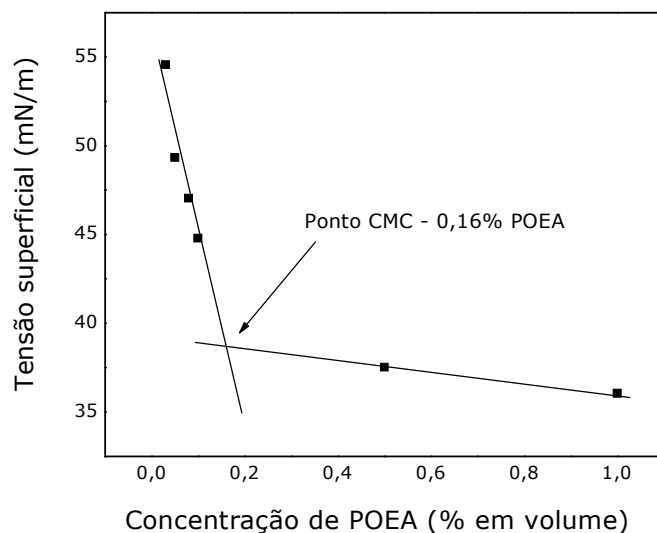


Figura 7.35 Variação da tensão superficial, em função da concentração de POEA adicionado à solução com ácido acético.

7.4.3. Medidas de TGA/DSC

Realizámos análises de TGA/DSC ao POEA para medir a temperatura de decomposição da solução e determinámos se deixaria resíduos na estrutura porosa do condensador após a conversão do nitrato de manganês.

Na figura 7.36, temos o gráfico da análise térmica do POEA, realizada em cadinhos de alumínio, a atmosfera ambiente, até uma temperatura de 550 °C.

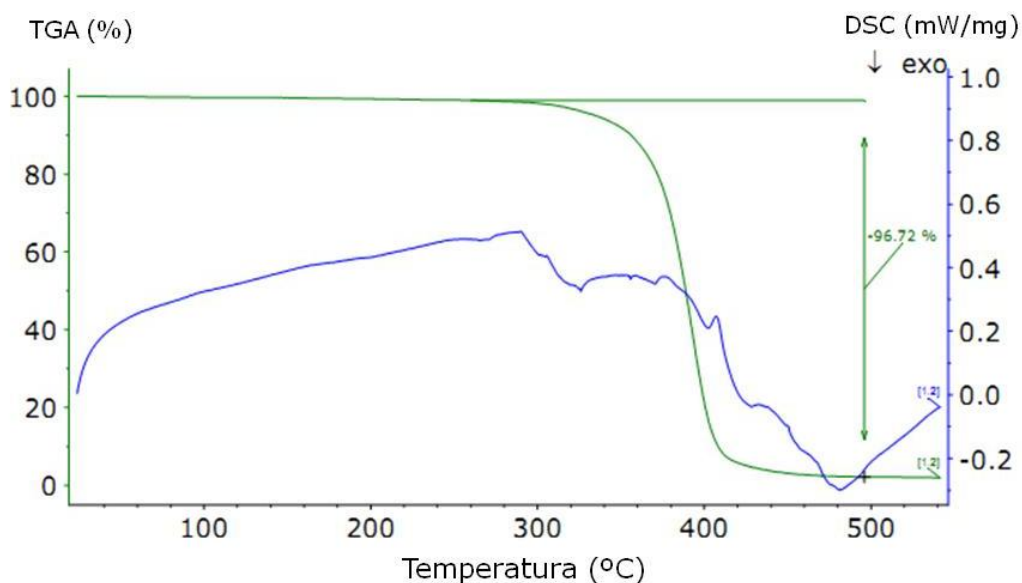


Figura 7.36 Gráfico do TGA/DSC, de uma amostra de POEA, realizada em cadinhos de alumínio, em atmosfera ambiente.

Verificamos que o POEA apresenta apenas um degrau de perda de massa, correspondente à sua degradação, que ocorre entre 300 °C e 400 °C, perdendo no total 96,72% da sua massa inicial. Logo, podemos concluir que, como a pirólise do nitrato de manganês é realizada a uma temperatura aproximada de 280 °C, a utilização de POEA, irá deixar resíduos, no interior do ânodo.

A figura 7.37 mostra os resultados da análise térmica TGA/DSC de uma solução de nitrato de manganês com 0,05% de POEA, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

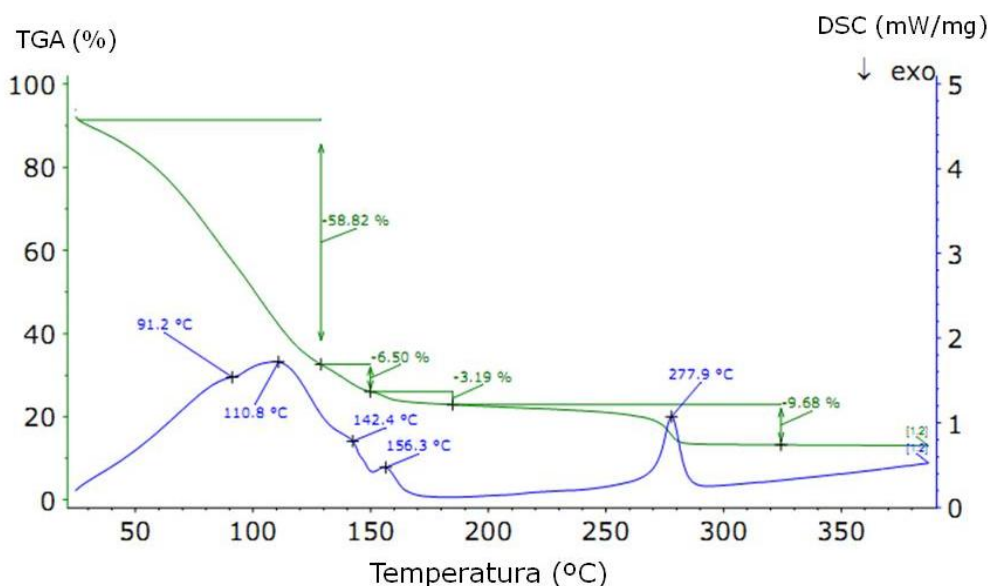


Figura 7.37 Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de POEA, em atmosfera de azoto, em cadinhos de Pt/Rh.

Há uma perda de massa inicial, de aproximadamente 58,82%, associada a dois picos endotérmicos (a 91,2 °C e a 110,8 °C) correspondentes à evaporação da água. Ocorreram mais duas perdas de massa, de 6,50% e 3,19%, associadas aos picos endotérmicos (142,2 °C e 156,3 °C) que correspondem ao início da decomposição do nitrato de manganês. Por fim, observamos uma última perda de massa, de 9,68%, associada a um pico endotérmico (a 277,9 °C) relacionado com decomposição final do nitrato de manganês em dióxido de manganês.

Na figura 7.38, registámos as análises TGA e DSC obtidas com soluções de nitrato de manganês, sem e com a adição de diferentes concentrações de POEA (0,05% e 0,5%), realizadas em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

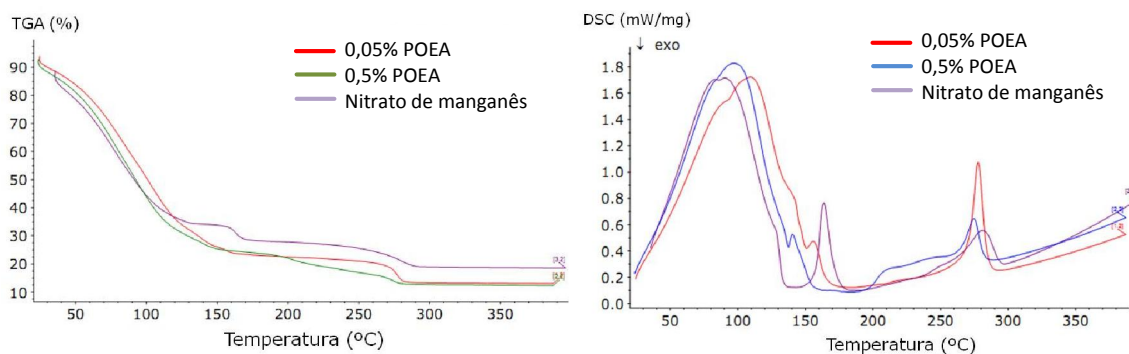


Figura 7.38 Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês sem e com diferentes concentrações de POEA, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

Observando os gráficos, vemos que há um ligeiro deslocamento dos picos das transformações endotérmicas, em temperaturas mais baixas. Nas soluções com POEA, o pico endotérmico que ocorre por volta de 150 °C, tem menor intensidade que o pico apresentado pela solução de nitrato de manganês. A decomposição final de nitrato de manganês (por volta de 280 °C) é mais intensa, quando se utiliza o POEA (os picos são de maior intensidade).

Podemos afirmar que a presença de POEA parece retardar a decomposição do nitrato de manganês.

7.4.4. Medidas de DRX

Para as medidas de difração de raios X, o nitrato de manganês com POEA foi depositado sobre vidro, tendo sido analisadas duas concentrações: 0,05% e 0,5%. Na figura 7.39, estão os difratogramas das soluções analisadas, que são comparadas com a solução de referência de nitrato de manganês, com densidade de 1,2 g/cm³.

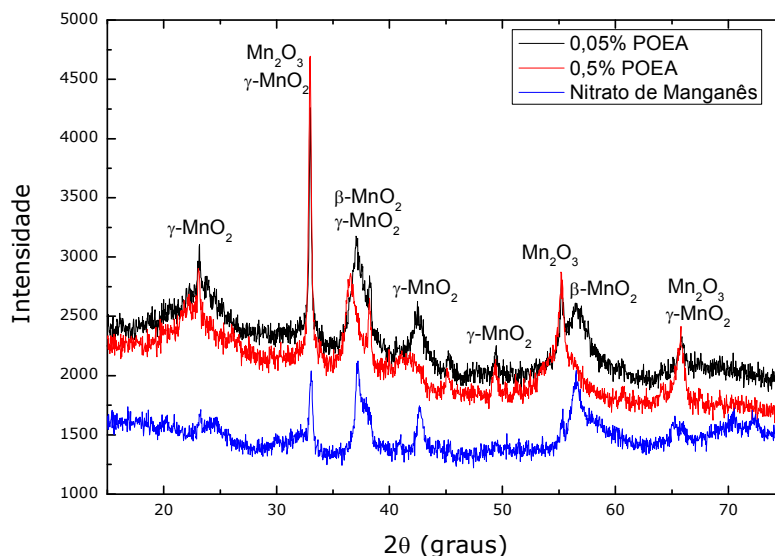


Figura 7.39 Difratogramas de duas amostras de nitrato de manganês, com diferentes concentrações de POEA.

Neste caso, a maioria dos picos poderá ser atribuída às reflexões de γ - MnO_2 (crescimento intercalar da pirrolusite e da ramesdelite) ou às reflexões de Mn_2O_3 . Verificamos que a utilização de POEA poderá intensificar alguns planos de difração, com algumas variações estruturais.

7.4.5. Condensadores produzidos com a adição de POEA

Já referimos que, como o nitrato de manganês precipitava com a adição de POEA, este foi adicionado à solução utilizada na reformação do dielétrico (ácido acético) e a água, para lavagem dos ânodos, antes da sua imersão em nitrato de manganês.

Nesta experiência, realizámos 3 DOEs, na TFP5, que possui um ciclo de 6 minutos e dois pré-aquecimentos antes da pirólise (80 °C e 120 °C). A temperatura de pirólise, nesta máquina, é de 280°C, durante 5 minutos.

- Primeiro DOE

Na tabela 7.18, estão as variações deste DOE, com o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, produzido com pó de 150k CV/g. Em cada variação produzimos cerca de 180 condensadores e testámos diferentes receitas de TFP e duas concentrações de POEA, 0,1% e 0,6%, em volume.

A referência fez 16 banhos, o procedimento normalmente realizado na máquina. Todas as restantes variações fizeram 12 banhos. Por esta razão, produzimos uma referência (REF A) com 12 banhos, para comparação com as restantes variações. Só com o mesmo número de banhos seria possível comparar resultados de soluções diferentes.

Adicionámos o POEA a água e a ácido acético, fazendo séries com e sem secagem após lavagem/reformação. Todas as variações com POEA foram lavadas ou fizeram a reformação, antes de cada imersão em nitrato de manganês.

Por serem em pequena quantidade, os condensadores foram produzidos apenas até às camadas de contacto.

Tabela 7.18 Descrição das variações executadas no 1º DOE, com a utilização de 0,1% e 0,6% de POEA.

| | | Varição | Reformação com POEA | Reformação Normal | Secagem após reformação | Lavagem com POEA | Secagem após lavagem |
|--------------|-----------------------------|---------|---------------------|-------------------|-------------------------|------------------|----------------------|
| REF | 14 K + 2 L (todos sem POEA) | 1 | | | | | |
| REF A | 10 K + 2 L (todos sem POEA) | 2 | | | | | |
| VAR 1 | 4 K (R) + 6 K + 2L | 3 | | | | | |
| VAR 2 | 4 K (R, S) + 6 K + 2L | 4 | | | | | |
| VAR 3 | 4 K (L) + 6K + 2L | ref | | | | | |
| VAR 4 | 4 K (L, S) + 6 K + 2L | | | | | | |

K – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³

L – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,3 g/cm³

(R) – Reformação com POEA adicionado à solução

(L) – Lavagem com POEA adicionado a água

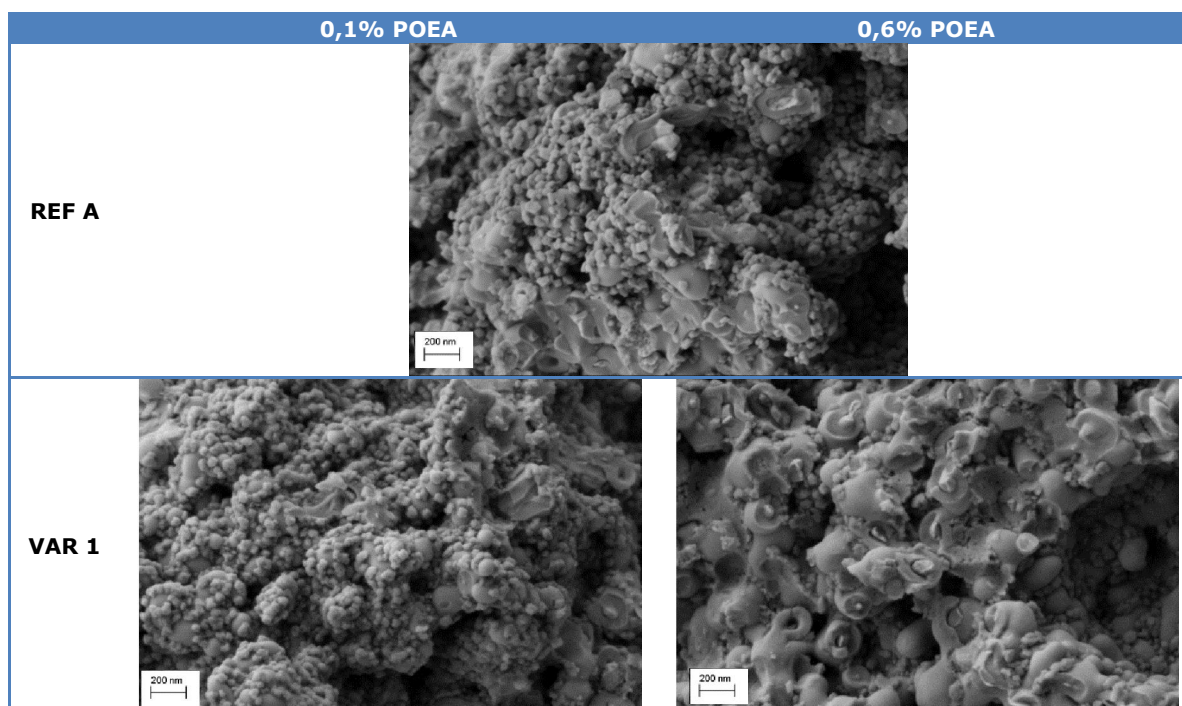
(S) – Secagem, após a reformação ou após a lavagem

Na tabela 7.19, estão os valores de cobertura registados em cada variação. Obtivemos melhor cobertura com a concentração 0,1% em volume de POEA, com valores superiores à cobertura da referência, que tem mais 4 banhos. Bons resultados, face ao nosso objetivo. A melhor cobertura, embora com uma diferença pouco significativa, foi registada com a lavagem dos condensadores em água com POEA e secos antes da sua imersão em nitrato de manganês (VAR 4).

Tabela 7.19 Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 1º DOE, com a utilização de 0,1% e 0,6% de POEA.

| | REF | REF A | VAR 1 | VAR 2 | VAR 3 | VAR 4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1% em vol | | | | | | |
| 0,6% em vol | 90,5% | 88,8% | 92,0% | 91,7% | 89,1% | 92,1% |

Nas micrografias, obtidas por SEM, dos condensadores em corte (figura 7.40), vemos que os ânodos não possuem boa cobertura. Muita superfície do dielétrico não está coberta com dióxido de manganês. Os ânodos, com maior concentração de POEA, possuem mais superfície sem cobertura, confirmando os resultados da medida do fator de cobertura. Não se vê o mesmo tipo de estrutura que observámos com o nitrato de amónio, o que pode estar relacionado com o tamanho dos cristais.



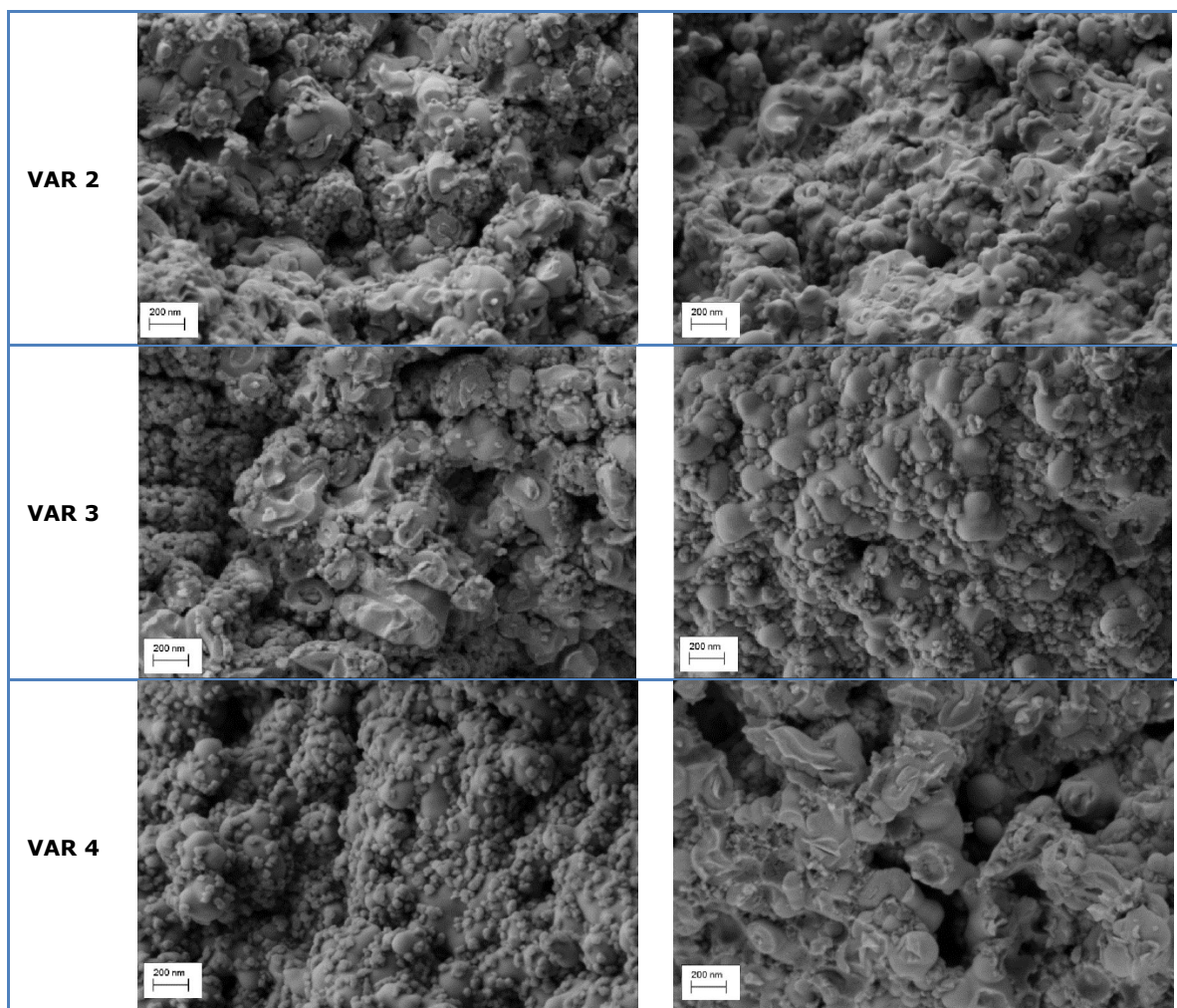
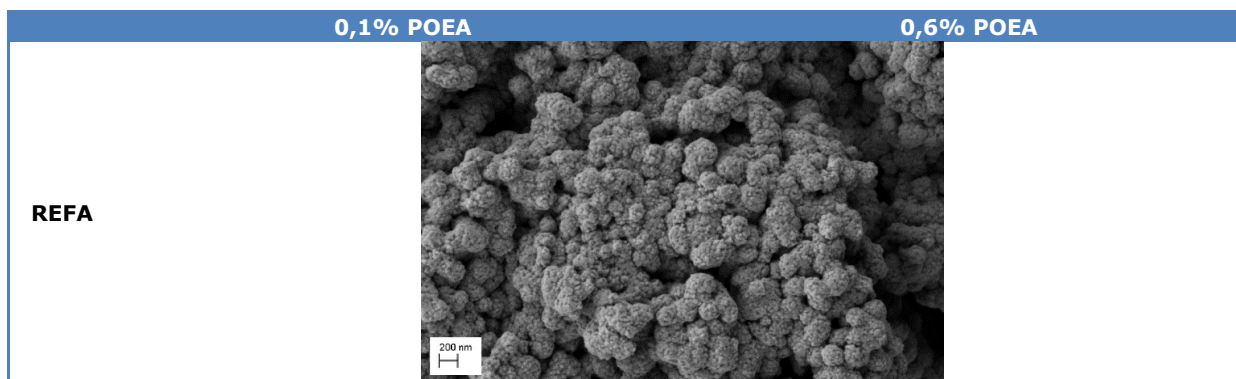


Figura 7.40 Micrografias, obtidas por SEM, dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a utilização de POEA.

As micrografias obtidas por SEM (figura 7.41) mostram as superfícies dos ânodos impregnados com 0,1% e 0,6% de POEA, antes da formação das camadas mais externas do semiconductor (com nitrato de manganês mais denso).

Os ânodos secos, após lavagem ou após a reformação com POEA (Var 2 e Var 4), apresentam uma superfície com uma estrutura mais fechada, podendo indicar que com a secagem ficam alguns resíduos à superfície do ânodo (o POEA só se decompõe acima de 300 °C), impedindo o nitrato de manganês de penetrar nos poros.



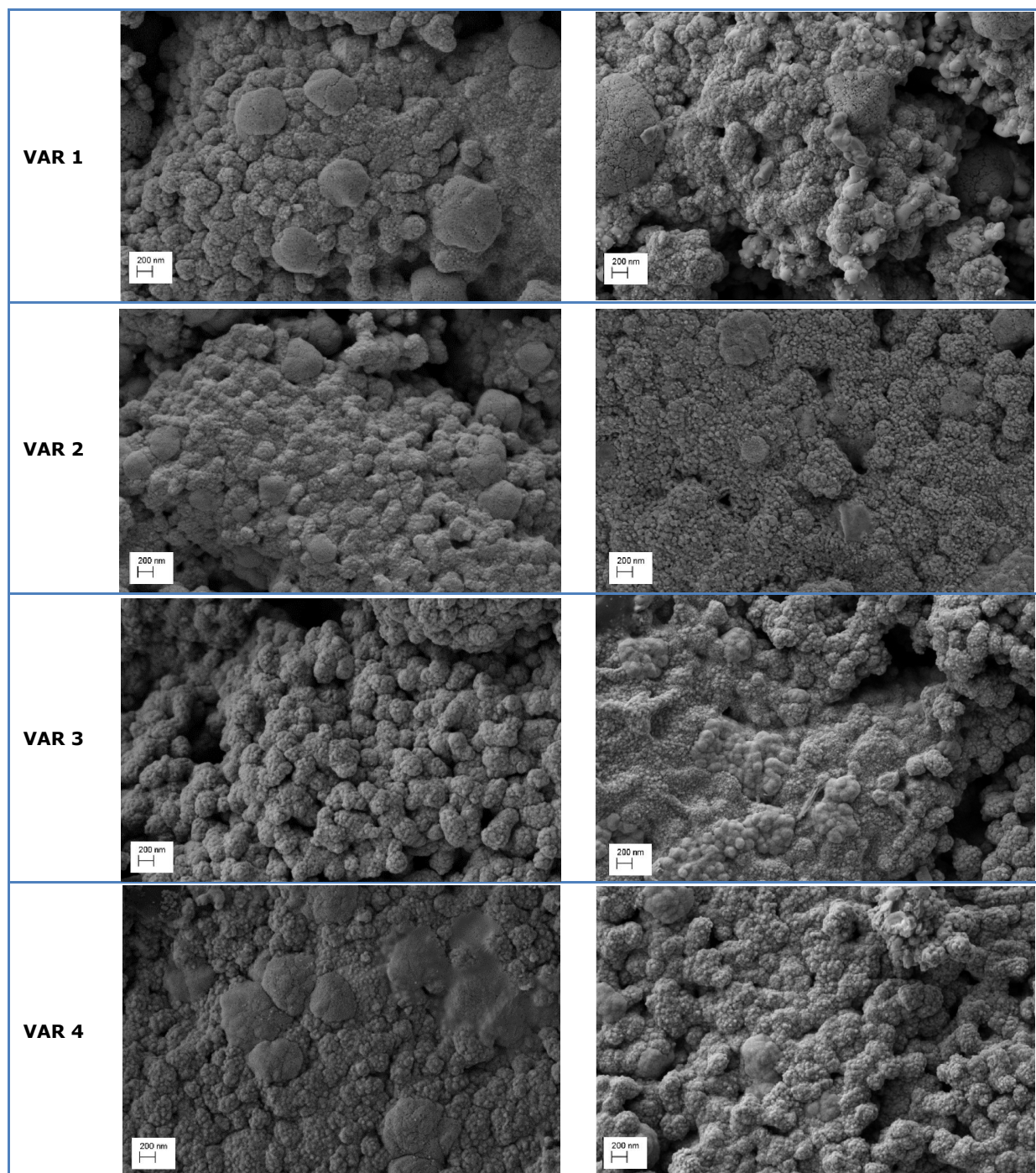


Figura 7.41 Micrografias, obtidas por SEM, da superfície dos ânodos, impregnados no 1º DOE com a utilização de POEA.

Na micrografia da VAR 4, com concentração mais baixa, observamos zonas da superfície muito fechadas que aparentam ter restos de material a obstruir os poros. A REF A e a VAR 3 são as que apresentam uma estrutura superficial mais aberta.

A diferença, na cobertura das diferentes variações, é observável no gráfico da figura 7.42.

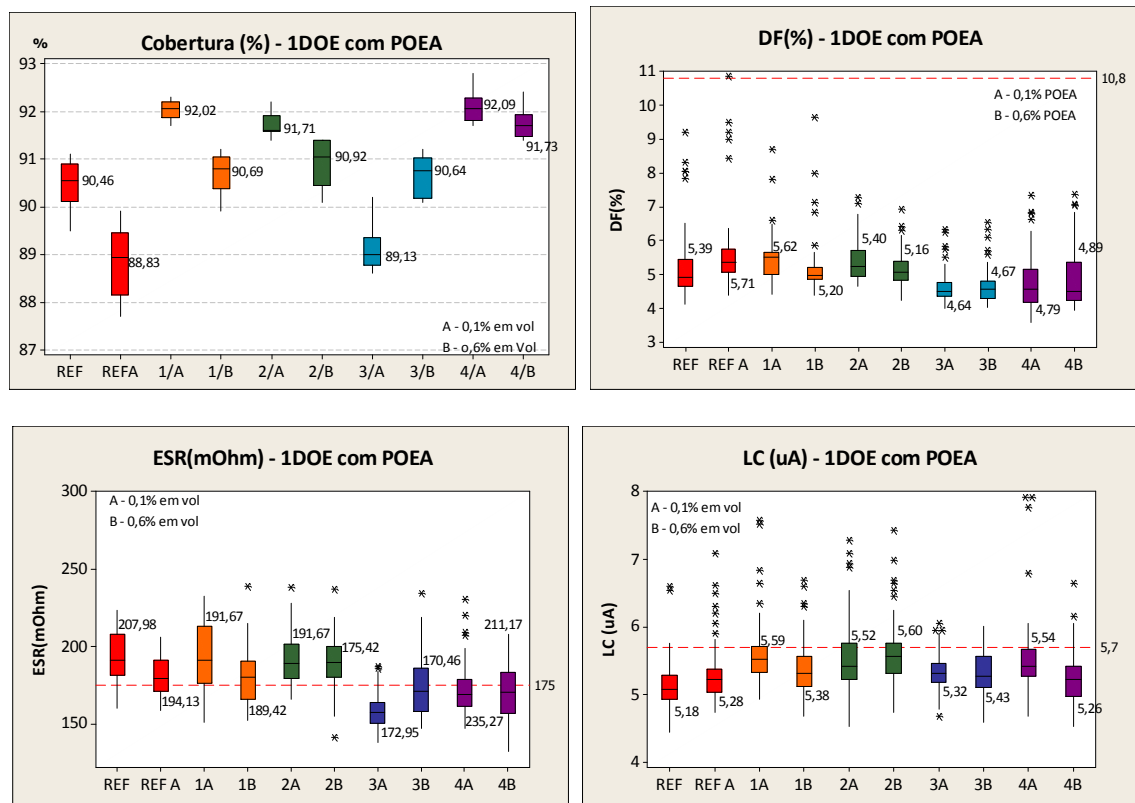


Figura 7.42 Gráficos da cobertura, do DF, ESR e LC, obtidos no 1ºDOE com a utilização do POEA, medidos após a formação das camadas de contacto.

Para simplificar, utilizámos as letras A e B, para referir as concentrações 0,1% e 0,6% de POEA.

Nos parâmetros elétricos, observamos que os valores de ESR são muito elevados, ultrapassando o limite, em algumas das variações.

O melhor resultado é o da variação 3A (em que os condensadores foram lavados, sem serem secos, antes da sua imersão em nitrato de manganês). Foi esta série que obteve melhor resultado de DF, mas é a que apresenta pior cobertura.

Na corrente de fuga, os valores também são elevados e muito próximos do valor limite. As referências são as variações com melhores resultados, que podem estar relacionados com resíduos de material retido no ânodo.

Em geral, as amostras com 0,1% (em volume) de POEA são as que apresentam melhores resultados. Por esta razão, para o 2º DOE optámos por utilizar apenas esta concentração.

- Segundo DOE

Na tabela 7.20, estão as variações deste DOE, onde utilizámos o 150 μ F/10 V, com pó de 150k CV/g. Em cada série, produzimos cerca de 900 condensadores e testámos diferentes receitas de TFP, com 0,1% em volume de POEA.

Replicámos duas das variações do DOE anterior, mas com mais dois banhos (num total de 16), a VAR 1 e VAR 2, uma vez que verificámos no DOE anterior que o número de banhos executados foi insuficiente.

A VAR 1 fez reformação em solução com POEA, com secagem. A VAR 2 fez lavagem em água com POEA, também com secagem, antes da imersão em nitrato de manganês. Realizámos a variação VAR 3 com 10 banhos, introduzindo a lavagem com POEA e secagem apenas nos primeiros 4 banhos em nitrato de manganês.

Tabela 7.20 Variações executadas no 2º DOE, realizado com a utilização de POEA a 0,1% em volume.

| | |
|--------------|--|
| REF | 14 K + 2 L (todos os banhos sem POEA) |
| REF A | 14K + 2L (todos os banhos sem POEA, com reformação após cada pirólise) |
| VAR 1 | 14 K (R, S) + 2L (R, S) |
| VAR 2 | 14 K (L, S) + 2L (L, S) |
| VAR 3 | 4 K (L, S) + 4K + 2L |

K – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³

L – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,3 g/cm³

(R) – Reformação com POEA adicionado à solução

(L) – Lavagem com POEA adicionado a água

(S) – Secagem, após a reformação e após a lavagem

A VAR 1 faz reformação após cada pirólise (para que o POEA fique no interior do ânodo, reduzindo a tensão superficial entre o dielétrico e o nitrato de manganês), ao contrário da referência, que fez reformação após cada duas pirólises. Optámos por uma referência com reformação após cada pirólise para servir de comparação.

Como introduzimos alteração na solução de reformação e um passo extra à receita normal (lavagem dos ânodos em água com POEA), os ânodos realizaram as imersões na máquina e a reformação e lavagem com POEA fora da máquina. Produzimos 900 condensadores, não sendo possível fazer o teste final, após o seu envelhecimento.

Na tabela 7.21, podemos observar os valores de cobertura calculada em cada variação.

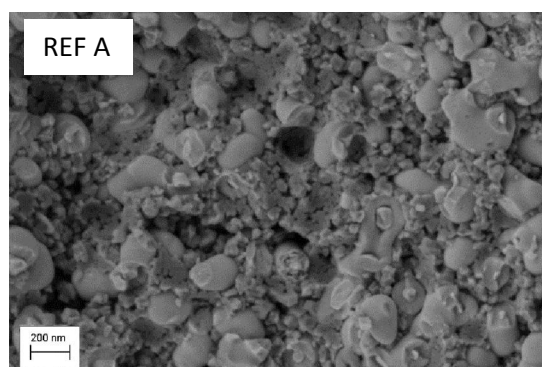
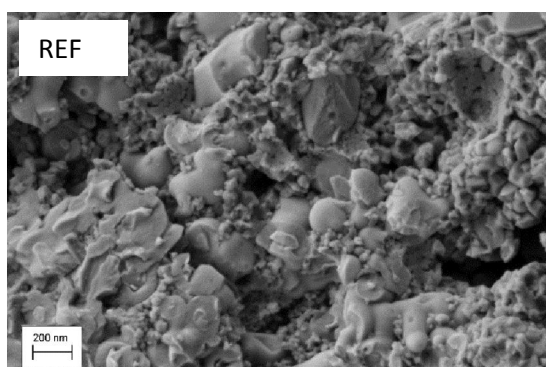
Tabela 7.21 Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 2º DOE, recorrendo à utilização do POEA.

| | REF | REF A | VAR 1 | VAR 2 | VAR 3 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1% / vol | 91,99 | 91,51 | 91,95 | 92,81 | 91,60 |

A melhor cobertura, embora com uma diferença pouco significativa, verificou-se com a VAR2, com lavagem dos condensadores em água com POEA e secagem antes da imersão em nitrato de manganês.

As micrografias, obtidas por SEM (figura 7.43), representam o centro dos ânodos em corte antes da formação das camadas mais externas de dióxido de manganês.

Neste caso, os ânodos não têm boa cobertura. Muita superfície do dielétrico não está coberta com dióxido de manganês, possuindo uma camada semicondutora muito idêntica



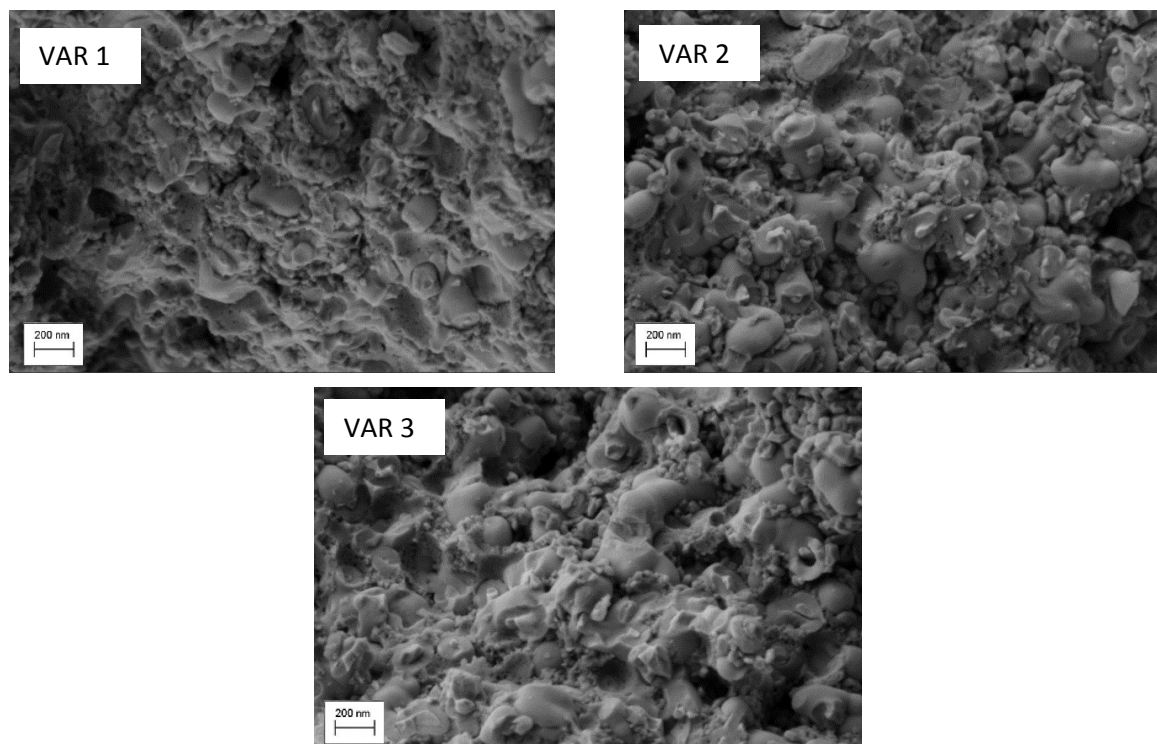


Figura 7.43 Micrografias, obtidas por SEM, nos ânodos, em corte, produzidos no 2º DOE com a utilização de POEA.

Nos gráficos da figura 7.44, apresentamos os valores dos parâmetros elétricos medidos após a formação das camadas de contacto.

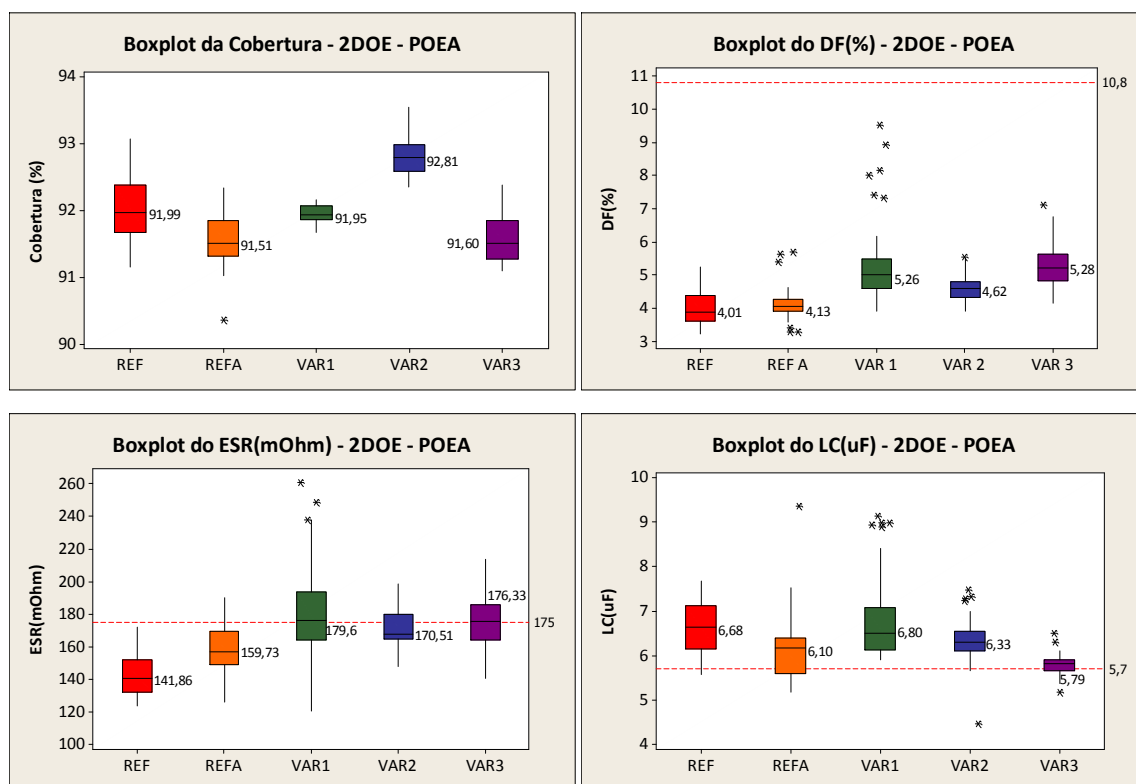


Figura 7.44 Gráficos da cobertura, do DF, ESR e LC, das variações produzidas no 2º DOE com POEA.

A variação 2 revela uma cobertura superior às restantes. As produzidas com POEA apresentam em geral valores mais elevados de DF, ESR e LC, que podem ser devidos à existência de resíduos de POEA no interior do ânodo.

Comparando a REF com a REF A, verificamos que apresenta um valor mais baixo de LC, que é consequência do aumento do número de reformulações. A VAR 3 tem um LC inferior às restantes variações, causado pela diminuição do stress devido ao calor, pela redução do número de pirólises.

Produzimos condensadores em quantidade suficiente que foram testados após o envelhecimento. Na figura 7.45, estão os valores dos parâmetros elétricos medidos.

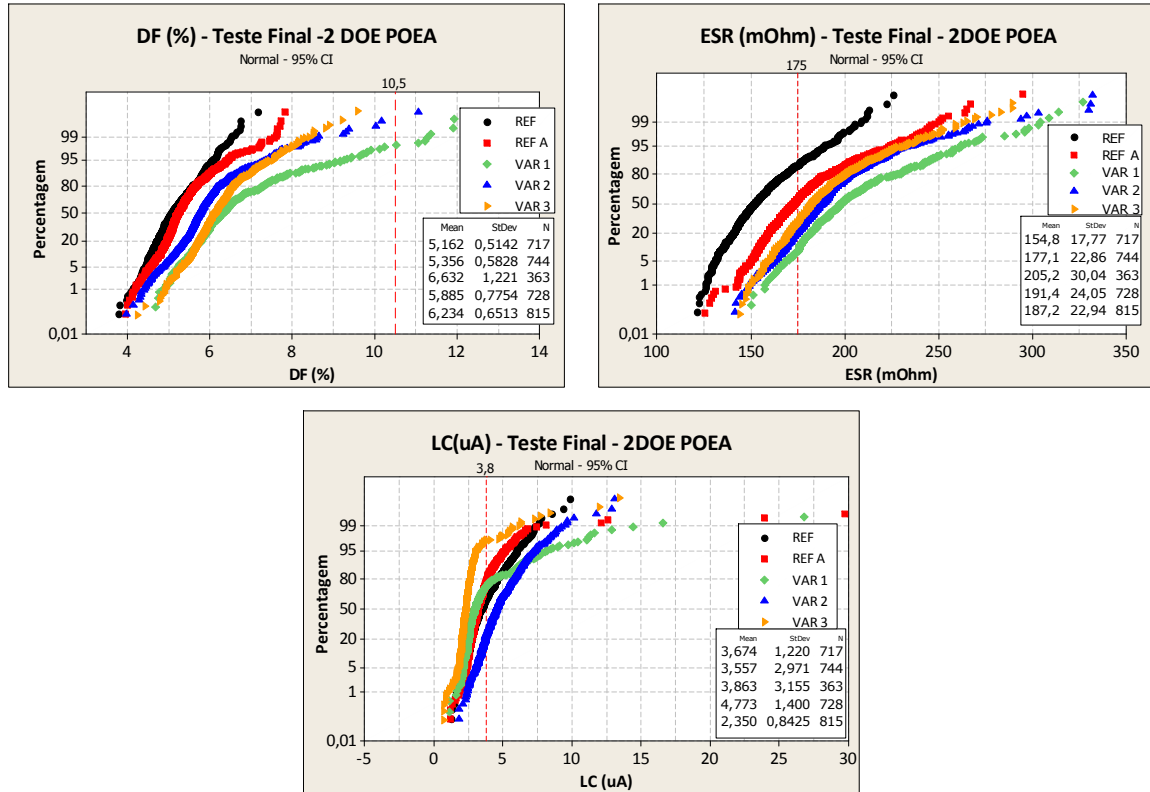


Figura 7.45 Gráficos do DF, ESR e LC do teste final das variações realizadas no 2º DOE, com a utilização do POEA, obtidos após o envelhecimento dos condensadores.

Com o teste final não obtivemos bons resultados. Mais de 50% dos condensadores falharam por ESR e LC. Verificamos que os melhores parâmetros elétricos são os da referência, com valores de DF mais baixos.

Como expectável, a variação 3 apresenta um valor mais baixo de LC, consequência do menor número de pirólises. Verificámos muitas falhas no teste final e achámos que não fazia muito sentido realizar testes de vida, embora tivéssemos um número suficiente de condensadores.

Apesar dos maus resultados, efetuámos um terceiro DOE, com a utilização de POEA.

- Terceiro DOE

Neste conjunto de testes, para além de avaliar a utilização do POEA, estudámos diferentes receitas de TFP, com diferentes densidades de nitrato de manganês.

Na Kemet, para a produção das camadas internas do semiconductor no ânodo, é normalmente utilizado nitrato de manganês com densidade de 1,2 g/cm³ e 1,3 g/cm³, com uma sequência de 12 banhos a densidade mais baixa e 2 com a mais elevada. Neste DOE testámos imersões apenas em nitrato de mais elevada densidade.

Na tabela 7.22, descrevemos as variações avaliadas. Recorremos ao 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, produzido com pó de 150k V/g.

Executámos duas referências na máquina: a normal (REF), fez 14 banhos K mais 2 banhos L e uma alterada (REF L), só com banhos L (16 banhos L). Mantivemos constante o número de banhos. Na VAR 1 e na VAR 2 realizámos lavagens com POEA, sem secagem. Na variação 3 efetuámos lavagens em POEA, seguidas de secagem. A concentração foi de 0,1% de POEA, em volume.

Tabela 7.22 Descrição das variações executadas no 3º DOE realizado com a utilização de POEA.

| | |
|--------------|-----------------------------|
| REF | 14 K + 2 L (todos sem POEA) |
| REF L | 16 L (todos sem POEA) |
| VAR 1 | 14 K (L) + 2L (L) |
| VAR 2 | 16 L (L) |
| VAR 3 | 16 L (L, S) |

K – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³
L – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,3 g/cm³
(L) – Lavagem com POEA adicionado
(S) – Secagem após a lavagem

Retirámos condensadores a cada dois banhos para avaliar a evolução da cobertura em função do número de imersões. Por serem em pequena quantidade (cerca de 90), todos os condensadores foram produzidos apenas até às camadas de contacto.

Na figura 7.46, temos fotografias dos condensadores, após 2, 8 e 16 banhos (antes da formação das camadas mais externas de dióxido de manganês). Pelas cores é possível prever que vamos obter diferentes valores de cobertura.

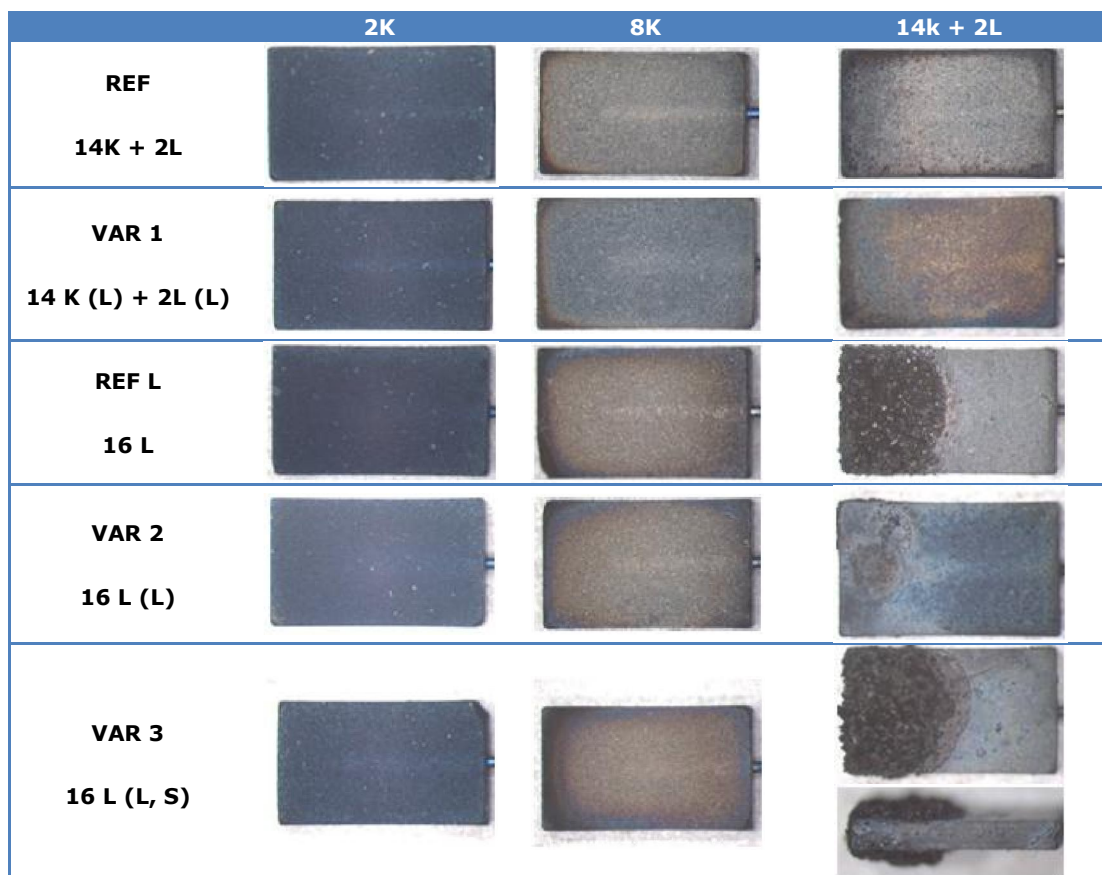


Figura 7.46 Fotografias dos ânodos após 2, 8 e 16 banhos, das diferentes variações produzidas no 3º DOE, com a utilização de POEA.

Após dois banhos, já verificamos que as VAR 2 e VAR 3 apresentam uma cor mais acinzentada, indicando que têm mais superfície de dielétrico coberta com dióxido de manganês. Com 8 banhos, a VAR 1, tem uma cor mais azulada que as restantes, podendo indicar que os poros externos ainda não estão obstruídos, possibilitando uma impregnação mais interna com os restantes banhos.

Concluídos os 16 banhos, a REF L e a VAR 3 possuem banhos a mais, pois há uma acumulação de dióxido de manganês à superfície dos ânodos.

Na VAR 2 (lavagem dos ânodos em água com POEA, sem secagem) não se observa este efeito, o que sugere que o POEA, quando utilizado, não deve ser seco, para facilitar a impregnação dos ânodos com o nitrato de manganês.

Podemos concluir que o POEA, ao ser seco, deixa resíduos à superfície do ânodo, não permitindo uma boa impregnação, no seu interior.

Na tabela 7.23, registámos os valores de cobertura, para cada variação realizada no 3º DOE com POEA.

Tabela 7.23 Valores da cobertura dos condensadores, produzidos no 3º DOE, após a realização dos 16 banhos, recorrendo à utilização do POEA.

| | REF | REF L | VAR 1 | VAR 2 | VAR 3 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1% / vol | 92,98 | 91,89 | 93,25 | 92,41 | 91,91 |

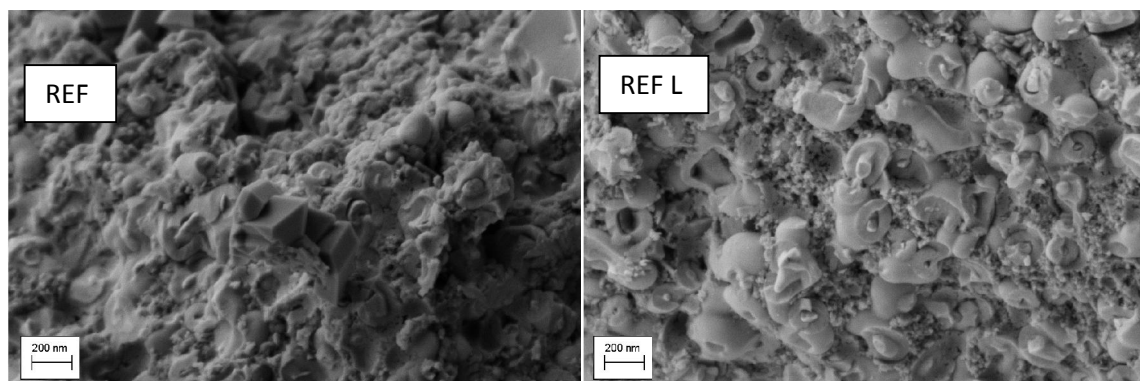
A melhor cobertura, embora não muito significativa, verifica-se na VAR1, com a lavagem dos condensadores em água com POEA, sem secagem, antes da sua imersão em nitrato de manganês.

Como era expectável, as piores coberturas foram com a REF L e a VAR 3, o que indica que o nitrato de manganês, de maior densidade, tapa os poros muito rapidamente, impedindo a sua entrada para o interior.

Embora a cobertura da VAR 1 seja melhor que a da referência, a diferença não compensa a introdução de um novo passo no processo de produção, pois torná-lo-ia mais dispendioso.

As micrografias obtidas por SEM, da figura 7.47, foram obtidas na zona central dos condensadores em corte.

A referência e a variação 1 são as que apresentam uma superfície do dielétrico mais coberta com dióxido de manganês, confirmando os resultados observados anteriormente. As séries que só realizaram banhos L, de densidade mais elevada, no centro do ânodo, apresentam muitas falhas da camada semicondutora.



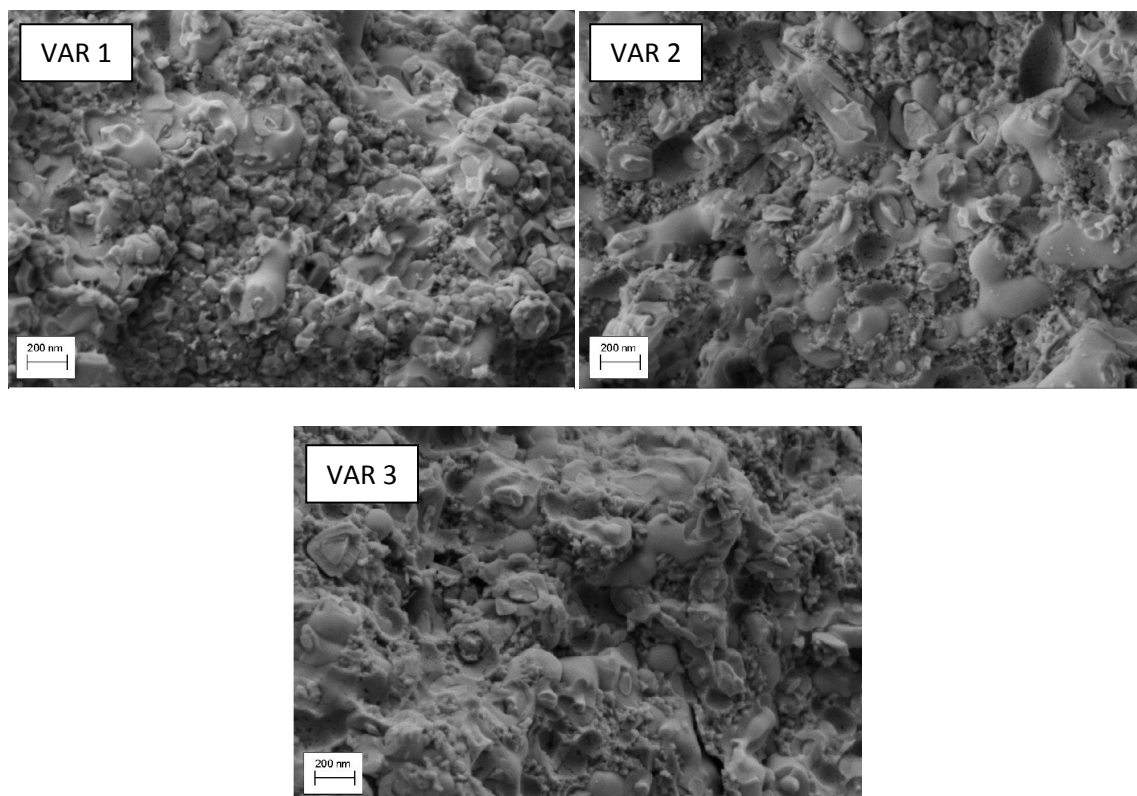


Figura 7.47 Micrografias, obtidas por SEM, dos ânodos produzidos no 3º DOE, com a utilização de POEA.

Nos gráficos da figura 7.48, registámos a variação da cobertura em função do número de banhos. Para não ser tão confuso, optámos por apresentar os resultados em dois gráficos, um para cada uma das referências e suas variações.

A partir do 10º / 12º banho, já não observamos grande aumento no valor da cobertura dos ânodos.

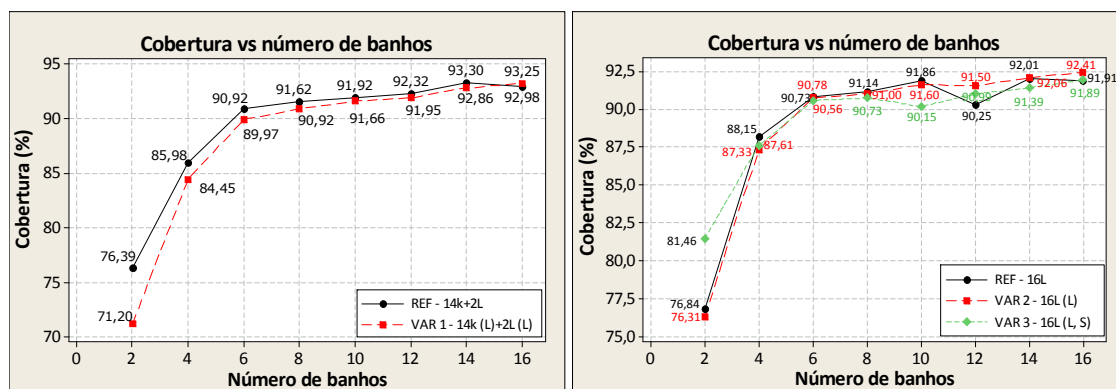


Figura 7.48 Gráficos da cobertura em função do número de banhos dos condensadores produzidos com a utilização de POEA. Resultados do 3ºDOE.

Na figura 7.49, temos a variação do DF, ESR e LC, em função do número de banhos. O DF e o LC, em geral, são mais baixos nas referências. O ESR da VAR 1 tem valores mais baixos, para um número mais elevado de banhos.

Quantificando os parâmetros elétricos, em função do número de banhos, constatamos que, a partir do 10º / 12º banho, os valores começam a aumentar, o nitrato de manganês já não entra para os poros mais internos, acumula-se à superfície e não melhora a cobertura.

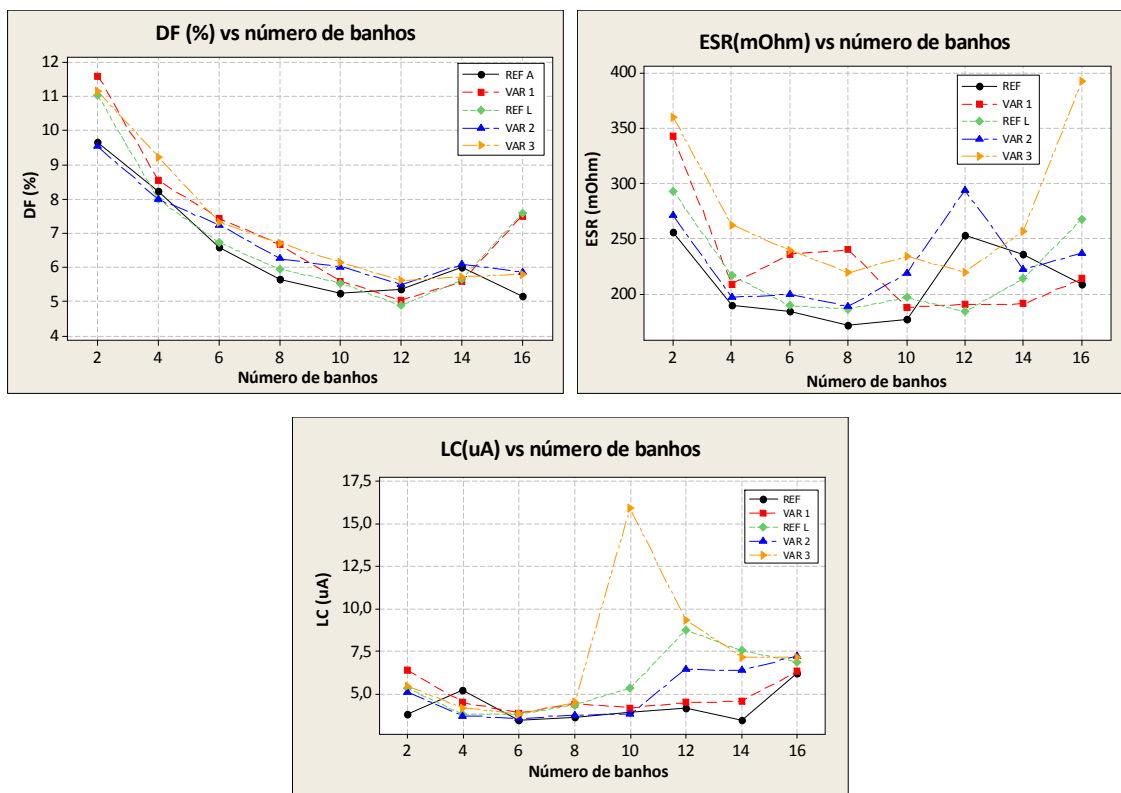


Figura 7.49 Gráficos da variação do DF, ESR e LC em função do número de banhos dos condensadores produzidos no 3º DOE, com a utilização de POEA.

Face aos resultados obtidos em todos os testes com POEA, e em especial aos do teste final do 2º DOE, com uma elevada percentagem de falhas, decidimos parar as experiências com POEA e seguir com o estudo de outros materiais alternativos, que nos permitissem atingir os resultados pretendidos.

7.5. ADIÇÃO DE BEROL A NITRATO DE MANGANÊS E A ÁGUA

O berol – éster alquil fosfato de potássio, é um surfactante aniónico.

Adicionámos este surfactante a nitrato de manganês (densidade 1,2 g/cm³) e a água, para lavagem dos ânodos, antes da sua imersão em nitrato de manganês.

Embora não fosse tão evidente como com o POEA, o nitrato de manganês também precipita com a adição de berol. Para concentrações mais elevadas, o precipitado formado é bastante visível. Por esta razão, decidimos testar também o berol adicionado a água, para lavagem dos ânodos.

7.5.1. Medidas de condutividade e pH

Medimos a condutividade do berol adicionado a nitrato de manganês, a diferentes temperaturas e diferentes concentrações. Os resultados estão registados na tabela 7.24.

Verificamos que não há variação na condutividade, com o aumento da concentração de berol. Em relação ao pH, mantém-se quase constante para concentrações mais baixas, havendo um aumento considerável, nas concentrações mais elevadas. O aumento de pH pode estar relacionado com o precipitar da solução.

Tabela 7.24 Análise das soluções de berol, com diferentes concentrações, adicionadas em nitrato de manganês, a diferentes temperaturas.

| % | Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | | | | pH | | | |
|------|---|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 25°C | 40°C | 50°C | 70°C | 25°C | 40°C | 50°C | 70°C |
| 0 | 130,9 | 168,2 | 212 | 252 | 2,063 | 2,149 | 2,144 | 2,07 |
| 0,01 | 137,5 | 170 | 219 | 251 | 2,193 | 2,186 | 2,185 | 2,01 |
| 0,05 | 137 | 176 | 222 | 254 | 2,74 | 2,36 | 2,334 | 2,116 |
| 0,2 | 131,4 | 172 | 216 | 252 | 4,103 | 3,554 | 3,285 | 2,853 |

Nos testes, utilizámos concentrações de berol mais baixas para não termos uma variação significativa do pH, nem uma solução com precipitado, que iria tapar os poros à superfície do ânodo.

7.5.2. Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto

Tentámos aferir o valor da tensão superficial das soluções de nitrato com o berol adicionado mas, devido ao precipitado, embora em pequena quantidade, foi difícil obter uma medida precisa e com pequeno erro. Por esta razão, optámos por avaliar a tensão superficial das soluções com diferentes concentrações de berol dissolvidas em água.

Utilizámos as concentrações de 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1%, 0,5%, 0,8% e 1% de berol. Na tabela 7.25, registámos os valores que observámos.

Tabela 7.25 Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de berol em água.

| Concentração (%) | Tensão superficial (mN/m) | Erro(mN/m) | Volume (μl) |
|------------------|---------------------------|------------|--------------------------|
| 0,03 | 57,72 | 0,17 | 2,72 |
| | 59,47 | 0,17 | 2,83 |
| | 58,72 | 0,16 | 2,96 |
| 0,05 | 52,99 | 0,12 | 2,70 |
| | 51,81 | 0,12 | 2,61 |
| | 54,24 | 0,12 | 2,38 |
| 0,08 | 48,41 | 0,19 | 2,42 |
| | 48,11 | 0,19 | 2,51 |
| | 47,31 | 0,19 | 2,35 |
| 0,1 | 45,72 | 0,14 | 2,60 |
| | 45,22 | 0,16 | 2,59 |
| | 45,87 | 0,16 | 2,8 |
| 0,5 | 35,54 | 0,19 | 1,98 |
| | 35,08 | 0,19 | 1,95 |
| | 34,74 | 0,15 | 1,44 |
| 0,8 | 35,71 | 0,20 | 2,02 |
| | 35,93 | 0,24 | 2,21 |
| | 36,42 | 0,14 | 1,54 |
| 1 | 34,38 | 0,09 | 1,63 |
| | 34,55 | 0,12 | 1,78 |
| | 34,06 | 0,18 | 1,59 |

Sabemos que a tensão superficial da água é de aproximadamente 72 mN/m. Verificamos que, com berol adicionado, decresce muito rapidamente até 35,5 mN/m, para a concentração de 0,5%. Após este valor, mantém-se praticamente constante.

Pelo gráfico da figura 7.50, podemos relacionar o comportamento da tensão superficial com o aumento da concentração de berol, adicionado a água. Através da intersecção das duas retas calculámos o ponto CMC, que ocorre aproximadamente a 0,16% de berol.

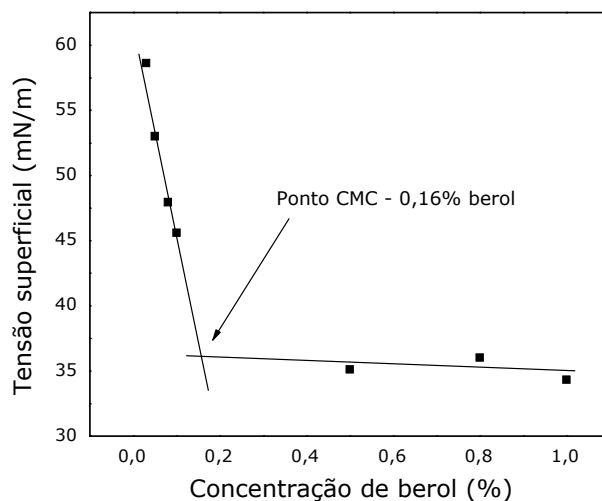


Figura 7.50 Variação da tensão superficial em função da concentração de berol adicionado a água.

Na figura 7.51, temos a evolução do ângulo de contacto, entre a solução e a superfície de tântalo metálico, ao longo do tempo, para diferentes concentrações de berol adicionadas à água. Com o aumento da concentração de berol, há uma diminuição do ângulo de contacto, de 75° (para uma concentração de 0,03%) até 40° (para a concentração de 1%). Este resultado está de acordo com a evolução observada no valor da tensão superficial.

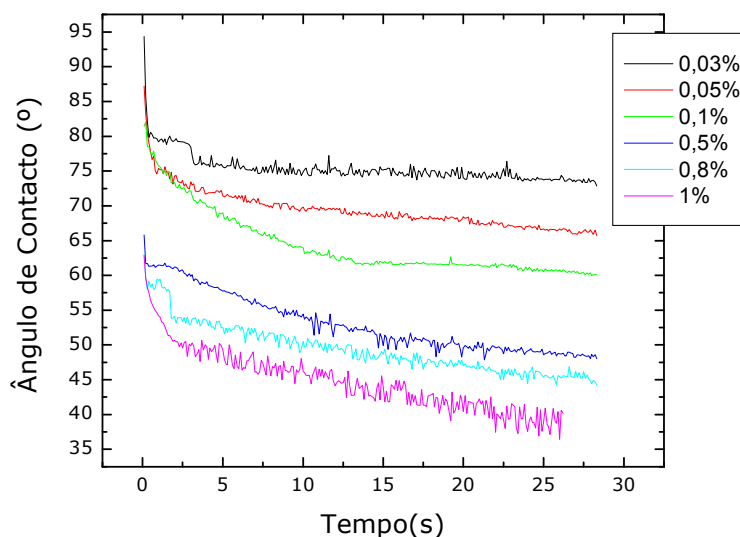


Figura 7.51 Variação do ângulo de contacto, de uma gota de água com diferentes concentrações berol, em uma superfície de tântalo metálico, ao longo do tempo.

Em todas as concentrações, o ângulo de contacto decai muito rapidamente, estabilizando em poucos segundos.

7.5.3. Medidas de TGA/DSC

Efetuíamos análise de TGA/DSC ao berol para determinar a temperatura de decomposição da solução e percebermos se deixaria resíduos na estrutura porosa do condensador após a decomposição do nitrato de manganês. Na figura 7.52, apresentamos a análise térmica, realizada em cadinhos de alumínio, à atmosfera ambiente, até 550°C.

A decomposição ocorre por etapas, com uma perda de massa total de apenas 60%.

O pico endotérmico, que ocorre a 95°C, associado a uma perda de massa de 31,5%, corresponde à evaporação da água (o berol contém uma percentagem de água entre 43 e 47% da massa total).

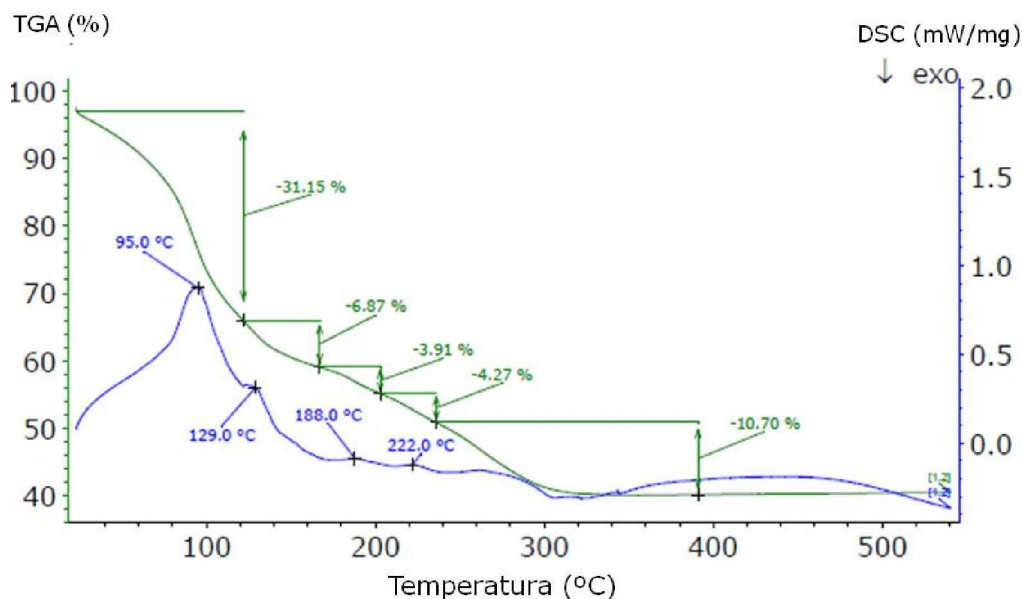


Figura 7.52 Gráfico do TGA/DSC de uma amostra de berol, realizada em cadinhos de alumínio, em atmosfera ambiente, até 550 °C.

Apesar da decomposição do berol ocorrer até à temperatura de 300°C, cerca de 40% da massa não é decomposta, ou seja, após a pirólise do nitrato de manganês, o produto da decomposição do berol irá permanecer no interior do ânodo. Estes resíduos podem alterar as propriedades elétricas do condensador e tapar os poros, impedindo a entrada do nitrato de manganês.

A figura 7.53 mostra-nos a análise térmica TGA/DSC de uma solução de nitrato de manganês, com 0,05% de berol, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto, até 400 °C. Há uma perda de massa inicial de aproximadamente 47,92%, associada a dois picos endotérmicos (a 97,2°C e 116,5°C), que correspondem à evaporação da água. Existem mais duas perdas de 6,13% e 6,17%, associadas aos picos endotérmicos, a 145,6°C e 163,4°C, respetivamente, resultantes do início da decomposição do nitrato de manganês.

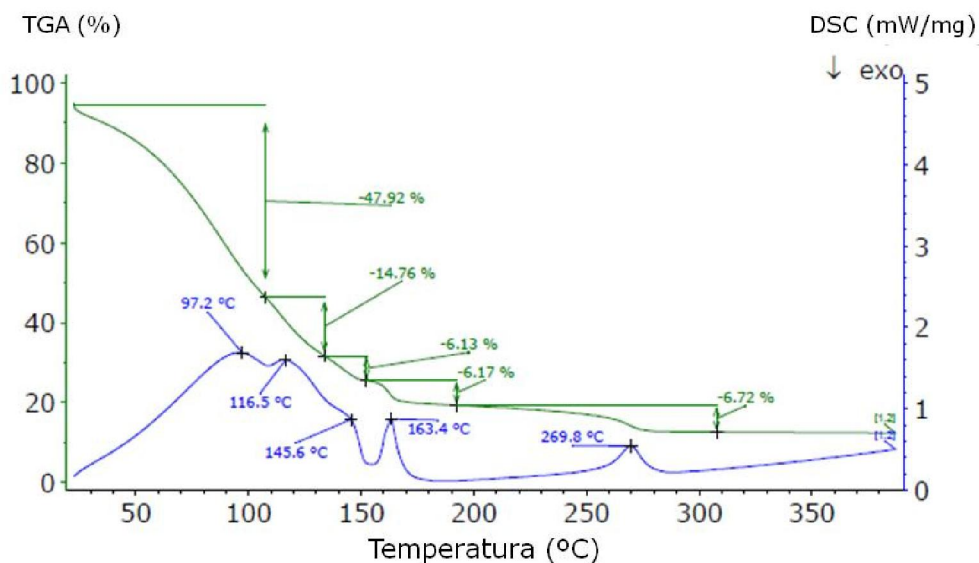


Figura 7.53 Gráfico do TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de berol, em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera ambiente, até 400 °C.

Por fim, observamos uma última perda de massa, de 6,72%, associada ao pico endotérmico, por volta de 269,8 °C, correspondente à decomposição final do nitrato de manganês em dióxido de manganês

Os gráficos da figura 7.54 representam as análises de TGA e DSC das soluções de nitrato de manganês, sem e com a adição de diferentes concentrações de berol (0,03% e 0,05%), realizadas em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

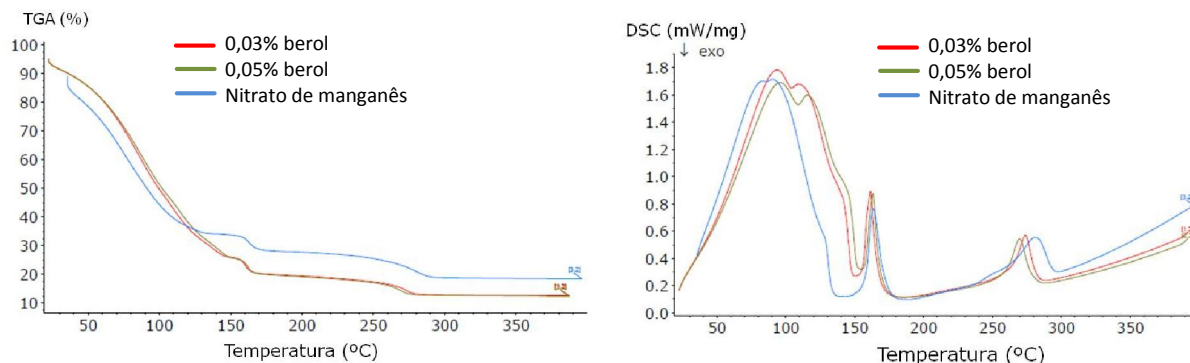


Figura 7.54 Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de berol, em atmosfera de azoto, até 400 °C.

Há um ligeiro alargamento nos picos das transformações endotérmicas, associados à perda de água, das soluções com berol. A decomposição final de nitrato de manganês (que ocorre a 280 °C), nas soluções com berol, acontece a 268 °C. Logo, a presença de berol parece acelerar a decomposição do nitrato de manganês.

7.5.4. Medidas de DRX

Para medir os planos de difração, as soluções de nitrato de manganês com berol foram depositadas sobre vidro, tendo sido estudadas duas concentrações: 0,05% e 0,5%. Na figura 7.55, estão os difratogramas das soluções analisadas, que são comparadas com a referência de nitrato de manganês, com densidade de 1,2 g/cm³.

A maioria dos picos poderá ser atribuída às reflexões de γ - MnO₂ (crescimento intercalar da pirolusite e da ramesdelite) ou às reflexões Mn₂O₃. Verificamos que os difratogramas das soluções de nitrato de manganês, com berol adicionado, são muito idênticos ao da referência, não se observando grandes alterações estruturais.

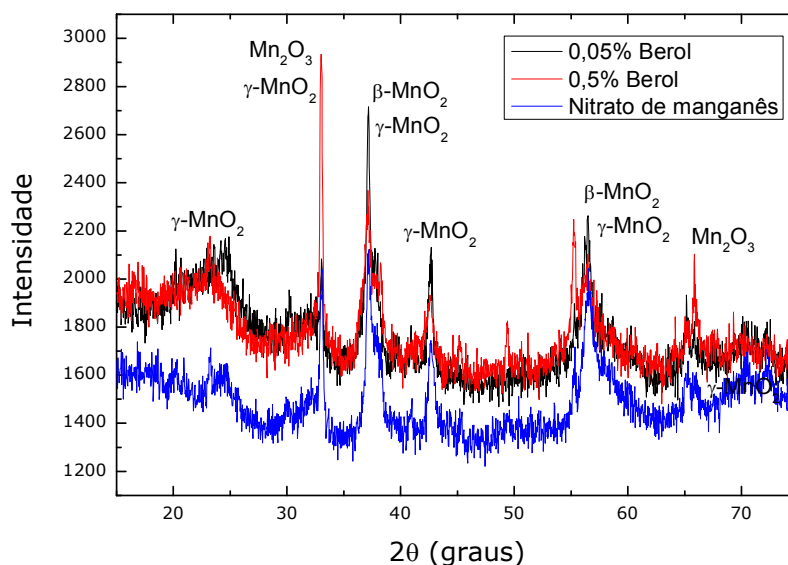


Figura 7.55 Difratogramas de amostras de nitrato de manganês, com concentrações diferentes de berol.

7.5.5. Condensadores produzidos com a adição de berol e com eletro-impregnação

Face aos maus resultados com o surfactante anterior, tentámos encontrar um outro que nos permitisse atingir os nossos objetivos.

Em simultâneo com o berol, estudámos a eletro-impregnação. O berol foi, num primeiro teste, adicionado ao nitrato de manganês (1º DOE), sendo posteriormente adicionado, também, a água para lavagem dos ânodos (como no caso do POEA). O ânodo utilizado foi o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ com pó de 150k CV/g. Testámos duas concentrações de berol (0,05% e 0,5% em volume) e três tensões aplicadas na eletro-impregnação (2, 10 e 20 V).

Realizámos 3 DOEs, todos na TFP 5, que tem um ciclo de 6 minutos e dois pré-aquecimentos antes da pirólise, a 80°C e 120°C. A temperatura de pirólise, nesta máquina, é de 280°C com um tempo de duração de 5 minutos.

- Primeiro DOE

Na tabela 7.26 estão descritas as séries deste DOE. Em cada variação produzimos cerca de 180 condensadores, tendo sido testados apenas o berol, a 0,05% em volume, e a eletro-impregnação, com uma tensão de 20V, durante a imersão dos ânodos em nitrato de manganês.

As variações com berol e eletro-impregnação foram testadas até ao 8º banho. Os restantes 8, foram executados na máquina de produção, seguindo a receita habitual.

Tabela 7.26 Descrição das variações executadas no 1º DOE, realizado com a utilização de berol e eletro-impregnação.

| | |
|---------------|------------------------|
| REF | 14K + 2L |
| REF EW | 8 K (EW) + 6K + 2L |
| VAR 1 | 8 K (B) + 6K + 2L |
| VAR 2 | 8 K (B + EW) + 6K + 2L |

K – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³
 L – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,3 g/cm³
 B – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, com berol adicionado
 EW – Aplicação de eletro-impregnação (20 V) durante a imersão

Por serem em pequenas quantidades, os condensadores foram produzidos só até às camadas de contacto.

A tabela 7.27 apresenta os valores de cobertura obtidos em cada variação. Com o berol houve pior cobertura, com e sem eletro-impregnação. Se compararmos ambas as referências, verificamos que, quando aplicamos eletro-impregnação, há uma ligeira melhoria.

Tabela 7.27 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE com a utilização do berol e electro-impregnação.

| | REF | REF EW | VAR 1 | VAR 2 |
|------------|-------|--------|-------|-------|
| 1DOE Berol | 91,63 | 92,32 | 90,65 | 90,05 |

As fotografias dos ânodos das variações do 1º DOE, com o berol e eletro-impregnação, são mostradas na figura 7.56. Foram tiradas fotografias após 4 e 8 banhos. A VAR 1, ao fim de 8 banhos, continua a apresentar uma cor azulada, indicando uma menor cobertura. Alguns ânodos, nos quais foi aplicada tensão, têm zonas aparentemente queimadas, provavelmente porque a tensão aplicada foi demasiado elevada.

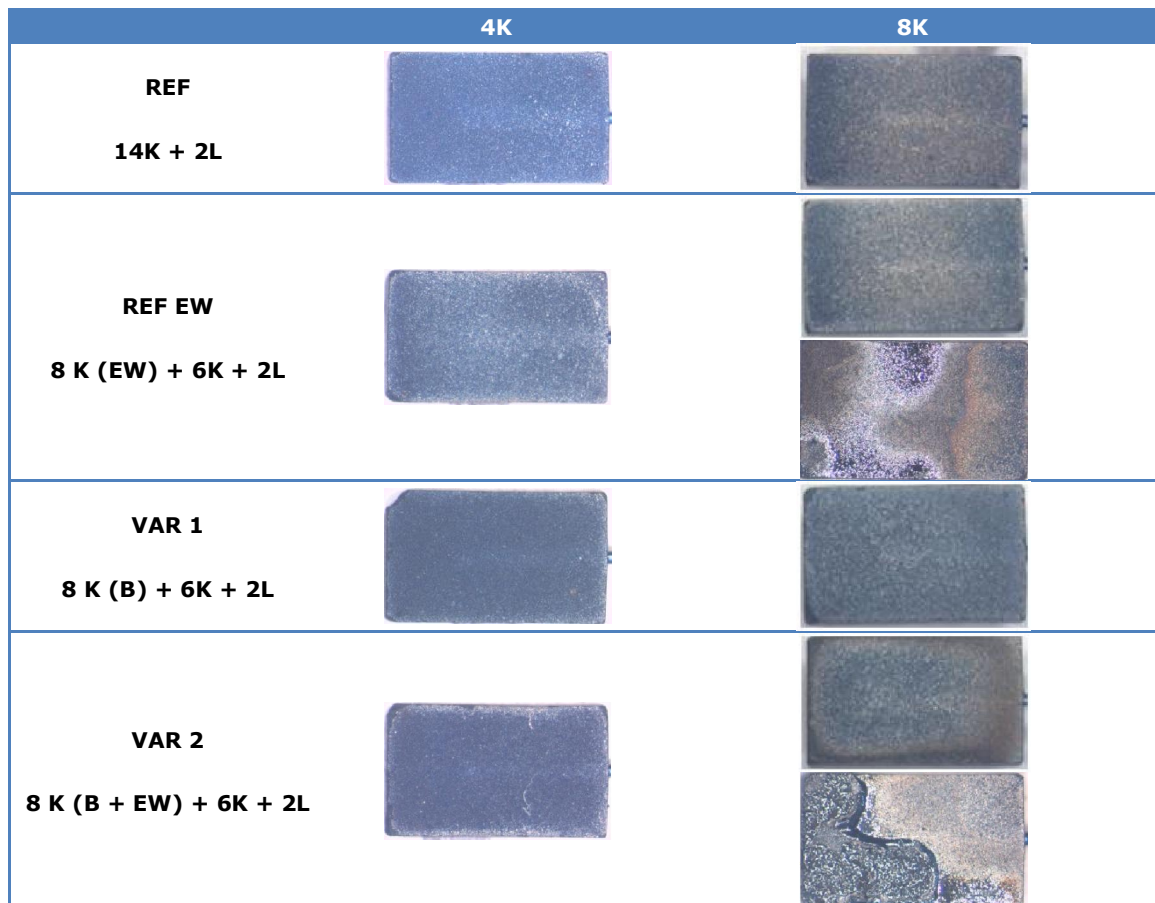


Figura 7.56 Fotografias dos ânodos após 4 e 8 banhos, produzidos no 1º DOE, com a utilização de berol e de eletro-impregnação.

Nos gráficos da figura 7.57, registámos a variação da cobertura e de DF, ESR e LC medidos após a formação das camadas de contacto dos condensadores produzidos no 1º DOE, com berol e com eletro-impregnação.

Quando adicionamos o berol ao nitrato de manganês, os parâmetros elétricos medidos aumentam, existindo uma maior dispersão entre os valores medidos. Todas as variações ultrapassam o limite de ESR considerado para este tipo de condensadores (o que pode estar relacionado com algum dos parâmetros de produção da máquina, pois a referência também está acima do limite).

As variações produzidas com o berol apresentam valores médios de LC superiores ao limite, para este tipo de condensador.

Comparando os condensadores produzidos com eletro-impregnação, verificamos que, em geral, possuem uma maior dispersão nos valores medidos, o que pode estar relacionado com os condensadores que aparentam estar queimados.

Como obtivemos ligeira melhoria no valor da cobertura, quando utilizámos eletro-impregnação, ficámos curiosos em saber qual seria o resultado se diminuíssemos a tensão aplicada, uma vez que 20V foi excessivo, porque queimava os ânodos.

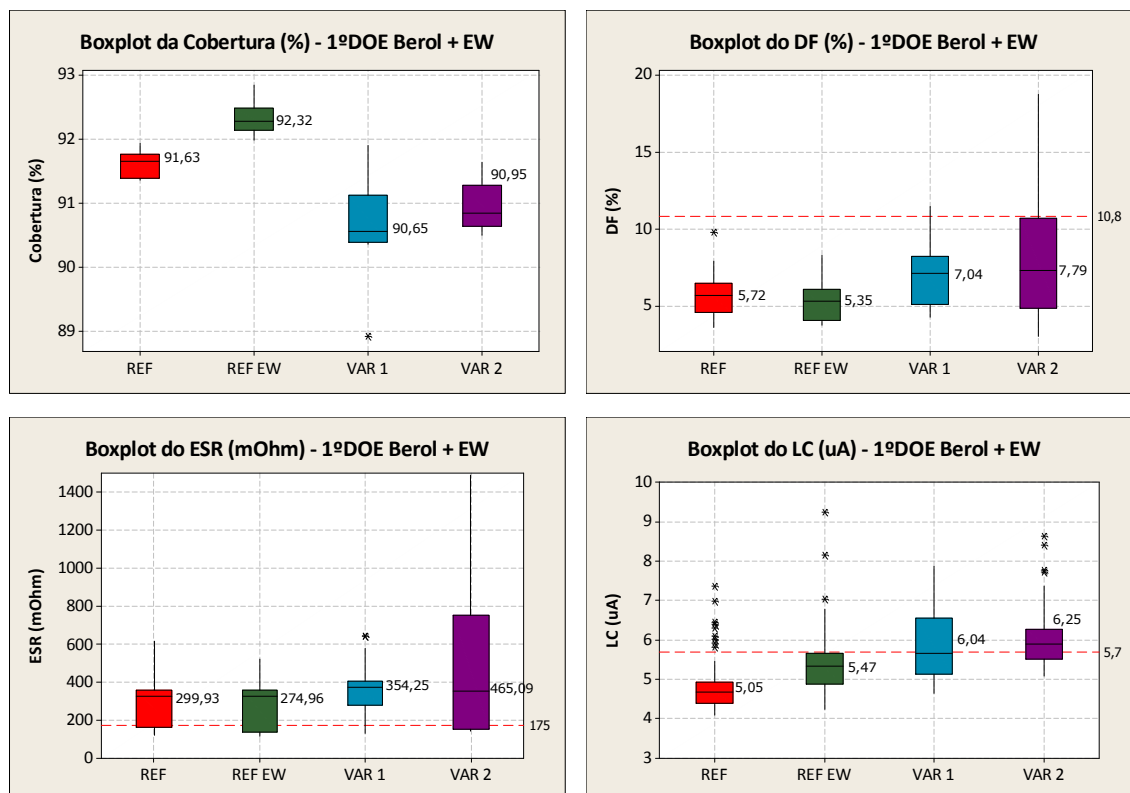


Figura 7.57 Gráficos da cobertura, do DF, do ESR e LC dos condensadores produzidos no 1ºDOE com a utilização do berol e de eletro-impregnação. Valores medidos após a formação das camadas de contacto.

- Segundo DOE

Na tabela 7.28, estão as variações do 2ºDOE com berol e eletro-impregnação. Testámos duas concentrações de berol, 0,05% e 0,5%, em volume, e duas voltagens na eletro-impregnação (durante a imersão dos ânodos em nitrato de manganês), 10 e 20V. Neste DOE, o berol foi adicionado também a água (duas concentrações) para lavagem dos ânodos, antes da sua imersão em nitrato de manganês. Os ânodos não foram secos, após lavagem. Também testámos o berol adicionado ao nitrato de manganês, mas apenas na concentração de 0,05% em volume.

Tabela 7.28 Descrição das variações executadas no 2º DOE, com a utilização de berol e de eletro-impregnação.

| | |
|-------------|---------------------------|
| REF | 14K + 2L |
| REF 10EW | 8K (10EW) + 6K + 2L |
| REF 20EW | 8K (20EW) + 6K + 2L |
| VAR B | 8K (B) + 6K + 2L |
| VAR B1 | 8K (L1) + 6K + 2L |
| VAR B1/10EW | 8K (L1 + 10 EW) + 6K + 2L |
| VAR B1/20EW | 8K (L1 + 20EW) + 6K + 2L |
| VAR B2 | 8K (L2) + 6K + 2L |
| VAR B2/10EW | 8K (L2 + 10EW) + 6K + 2L |
| VAR B2/20EW | 8K (L2 + 20EW) + 6K + 2L |

K – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm³

L – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,3 g/cm³

B – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm³, com 0,05% de berol adicionado

L1 – Lavagem em água com 0,05% de berol

L2 – Lavagem em água com 0,5% de berol

10EW – Aplicação de 10 V de eletro-impregnação, durante a imersão

20EW – Aplicação de 20 V de eletro-impregnação, durante a imersão

Como no DOE anterior, as alterações só foram aplicadas nos primeiros oito banhos da sequência de impregnação, tendo os restantes banhos sido realizados na máquina de produção, com a receita habitual. Por serem em pequena quantidade (cerca de 180), produzimo-los apenas até às camadas de contacto.

Na tabela 7.29, podemos observar os valores de cobertura medidos. Como expectável, os condensadores produzidos com uma concentração mais elevada de berol, apresentam uma cobertura mais baixa. Logo, com uma concentração muito elevada, o berol deixa resíduos à superfície, tapando os poros e impedindo o nitrato de manganês de penetrar nos ânodos.

Tabela 7.29 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 2º DOE, com a utilização do berol e de eletro-impregnação.

| REF | REF 10EW | REF 20EW | VAR B | VAR B1 | VAR B1/10EW | VAR B1/20EW | VAR B2 | VAR B2/10EW | VAR B2/20EW |
|-------|----------|----------|-------|--------|-------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 92,47 | 92,64 | 91,67 | 92,78 | 92,83 | 93,11 | 92,53 | 90,21 | 88,93 | 88,95 |

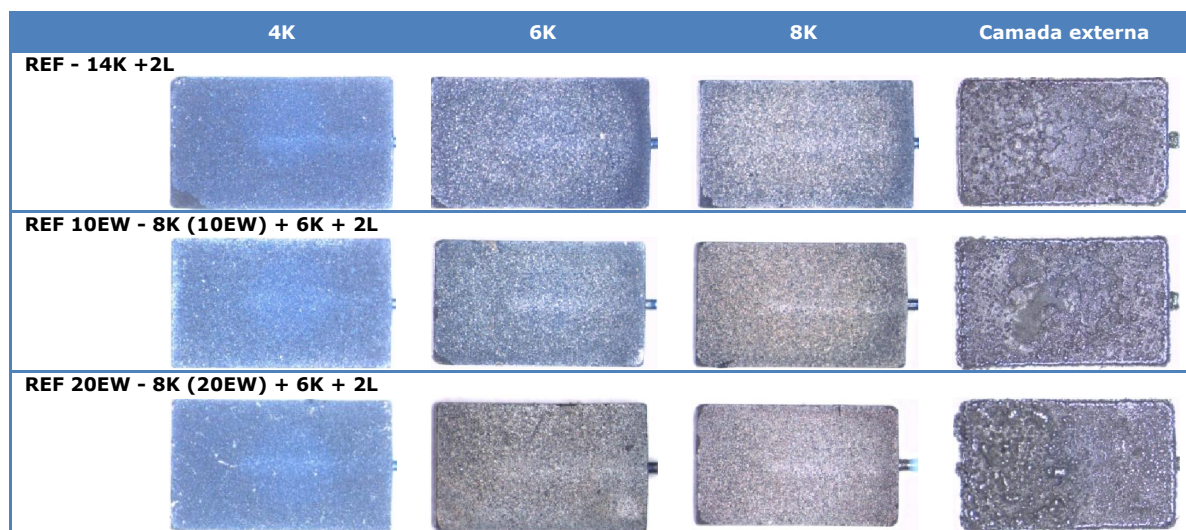
Os restantes condensadores apresentam uma cobertura muito próxima. A variação com um valor mais elevado é a que foi lavada em água com 0,05% de berol, seguida de imersão no nitrato de manganês, com 10V aplicados.

Na figura 7.58, mostramos fotografias de ânodos de condensadores deste DOE.

Para verificar a variação na cor ao longo do número de banhos, retirámos ânodos após 4, 6 e 8 banhos (as condições alteradas foram aplicadas apenas aos primeiros oito banhos) e após a formação das camadas mais externas de dióxido de manganês.

Comparando as referências sem tensão aplicada e com 10V e 20V, constatamos que, com o aumento da tensão, os ânodos ficam mais acinzentados, indicando um aumento na cobertura. Mas, também é verificável que, com a aplicação de uma tensão mais elevada, a camada externa do semiconductor apresenta mais “bolhas”. Aparentemente, esta camada não adere muito bem ao ânodo quando é aplicada tensão.

Quando lavados em água com berol, os ânodos parecem manchados, aumentando este efeito com o aumento da concentração. Estas manchas também são mais evidentes à medida que aumenta a tensão aplicada, durante a imersão dos ânodos no nitrato de manganês, sugerindo que o berol permanece à superfície, impedindo o nitrato de manganês de penetrar no ânodo.



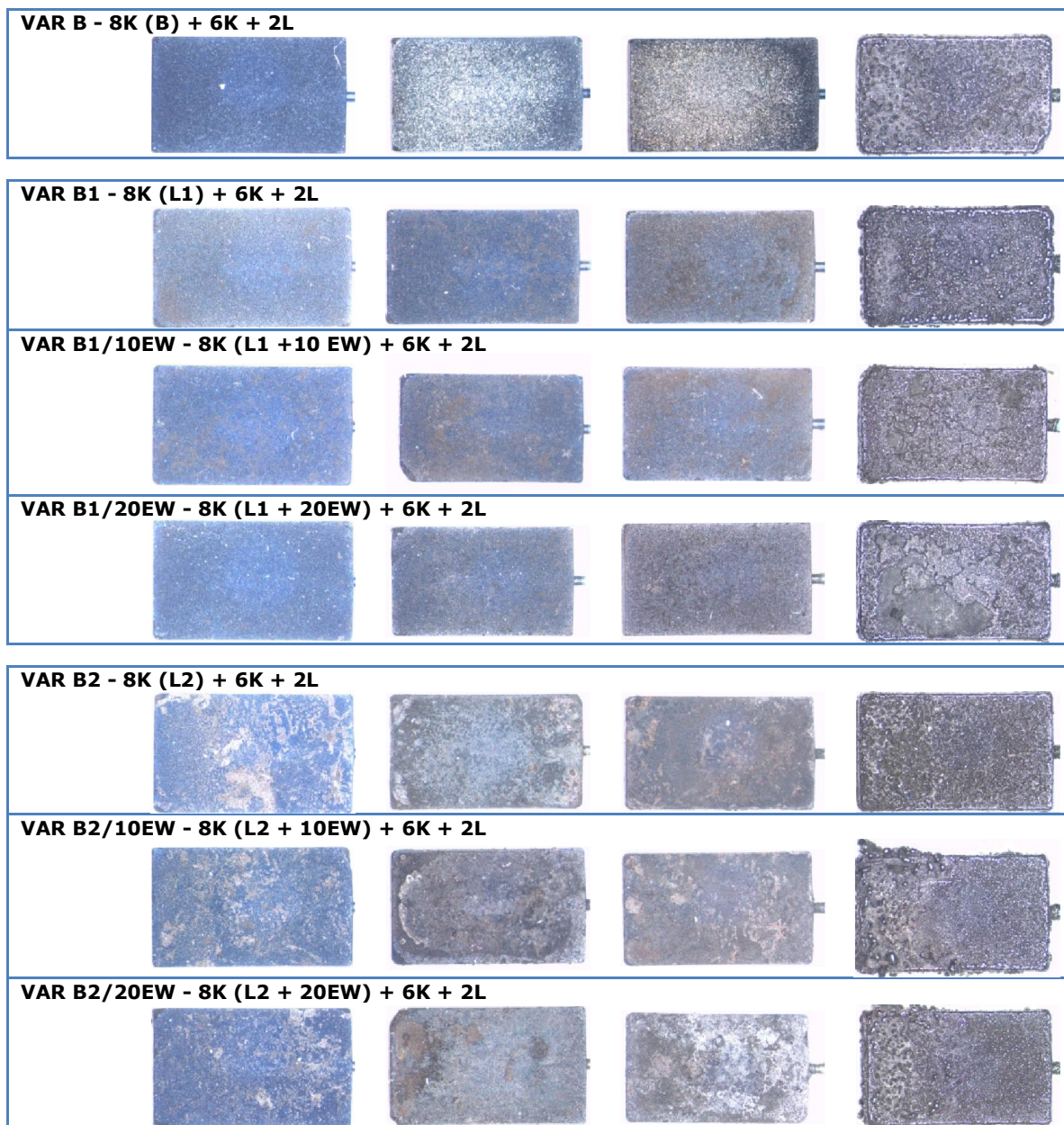
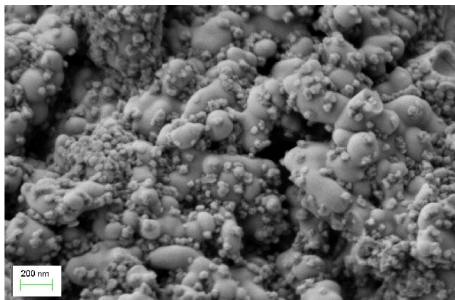
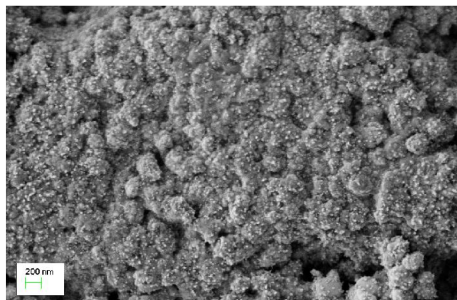
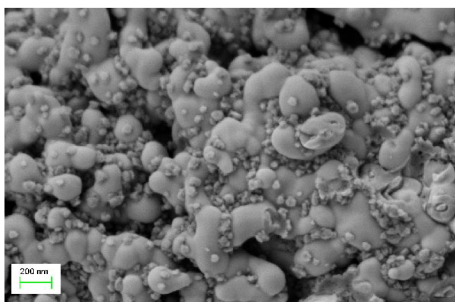
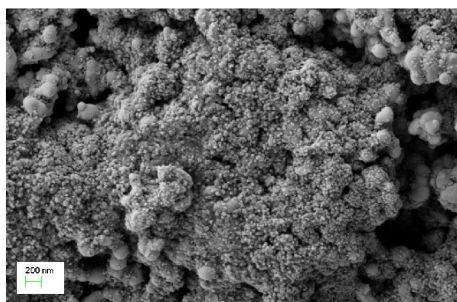
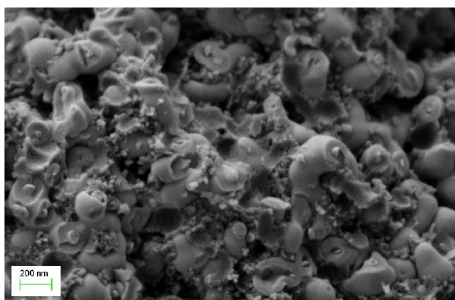
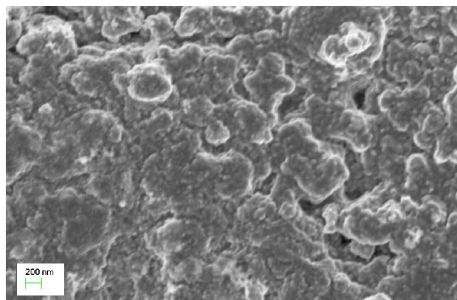
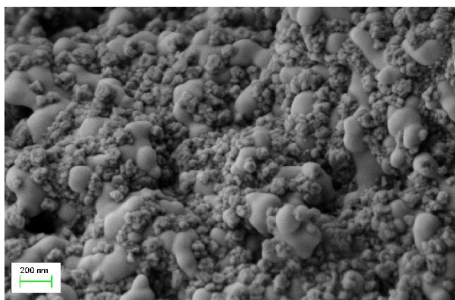
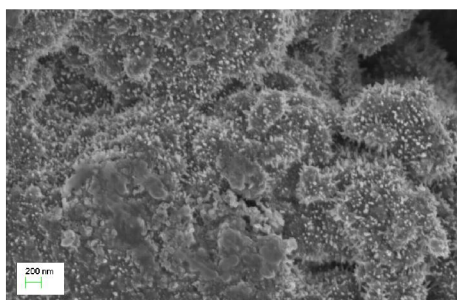
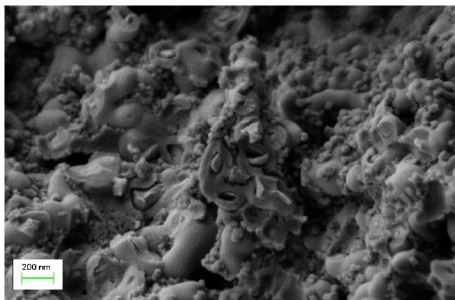
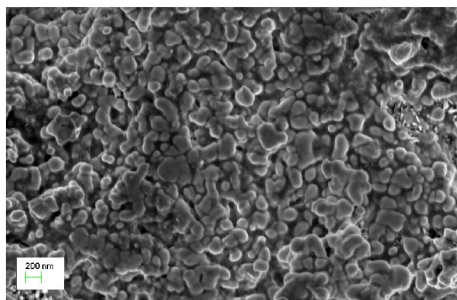


Figura 7.58 Fotografias dos ânodos, após 4, 6 e 8 banhos, e após a formação das camadas mais externas, produzidos no 2º DOE, com berol e eletro-impregnação.

Na figura 7.59, temos imagens, obtidas por SEM, da superfície dos ânodos e do seu interior, após a realização dos 16 banhos.

As referências apresentam uma cobertura muito deficiente. O dióxido de manganês, que devia cobrir completamente a superfície do dielétrico, apenas tem pequenos pontos de formação de cristais. Pelas imagens, a variação B e as variações B1, com e sem tensão aplicada, mostram mais dióxido de manganês formado.

A superfície dos condensadores produzidos com uma concentração mais elevada de berol está muito fechada, possuindo uma rugosidade diferente da das restantes amostras. Com o aumento da tensão aplicada durante o processo de imersão, a superfície também fica mais fechada. Este efeito é observado, mesmo quando não se utiliza o berol.

| Interior | | Superfície | |
|---|--|--|--|
| REF - 14K +2L | | | |
|  | |  | |
| REF 10EW - 8K (10EW) + 6K + 2L | | | |
|  | |  | |
| REF 20EW - 8K (20EW) + 6K + 2L | | | |
|  | |  | |
| VAR B - 8K (B) + 6K + 2L | | | |
|  | |  | |
| VAR B1 - 8K (L1) + 6K + 2L | | | |
|  | |  | |

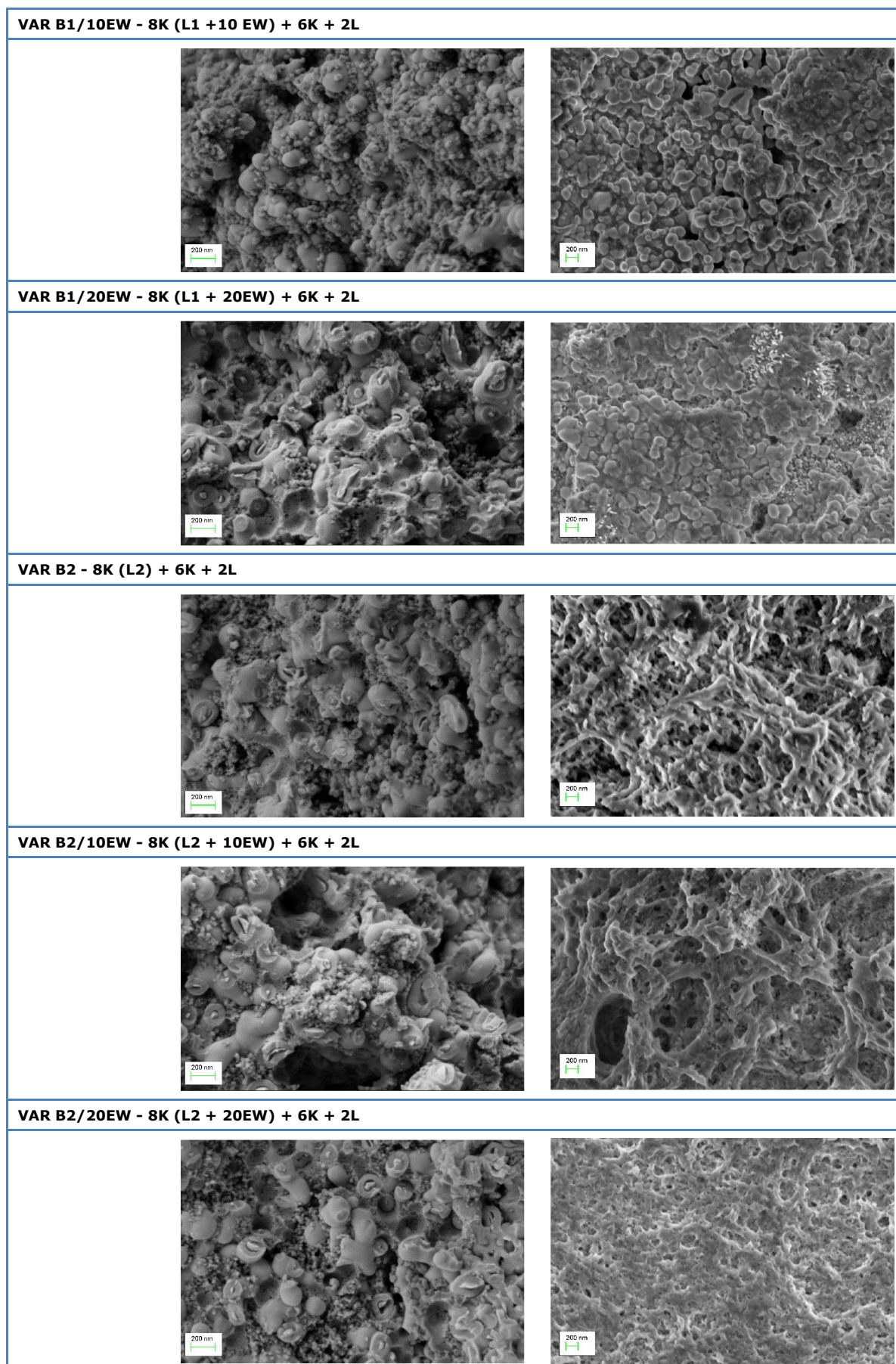


Figura 7.59 Imagens, obtidas por SEM, da superfície e do interior dos ânodos produzidos no 2º DOE, com a utilização do berol e de eletro-impregnação.

Nos gráficos da figura 7.60, resumimos os parâmetros, após a formação das camadas de contacto, nas diferentes variações do 2º DOE.

Os condensadores produzidos com uma concentração mais elevada de berol, além de possuírem uma cobertura mais baixa, também têm valores de DF, ESR e LC, muito mais elevados que as restantes variações, o que pode estar relacionado com os restos de material na superfície. O DF, das variações com berol continua a apresentar valores ligeiramente superiores ao das referências. Todas as variações ultrapassaram os limites de ESR e LC considerados para este tipo de condensadores.

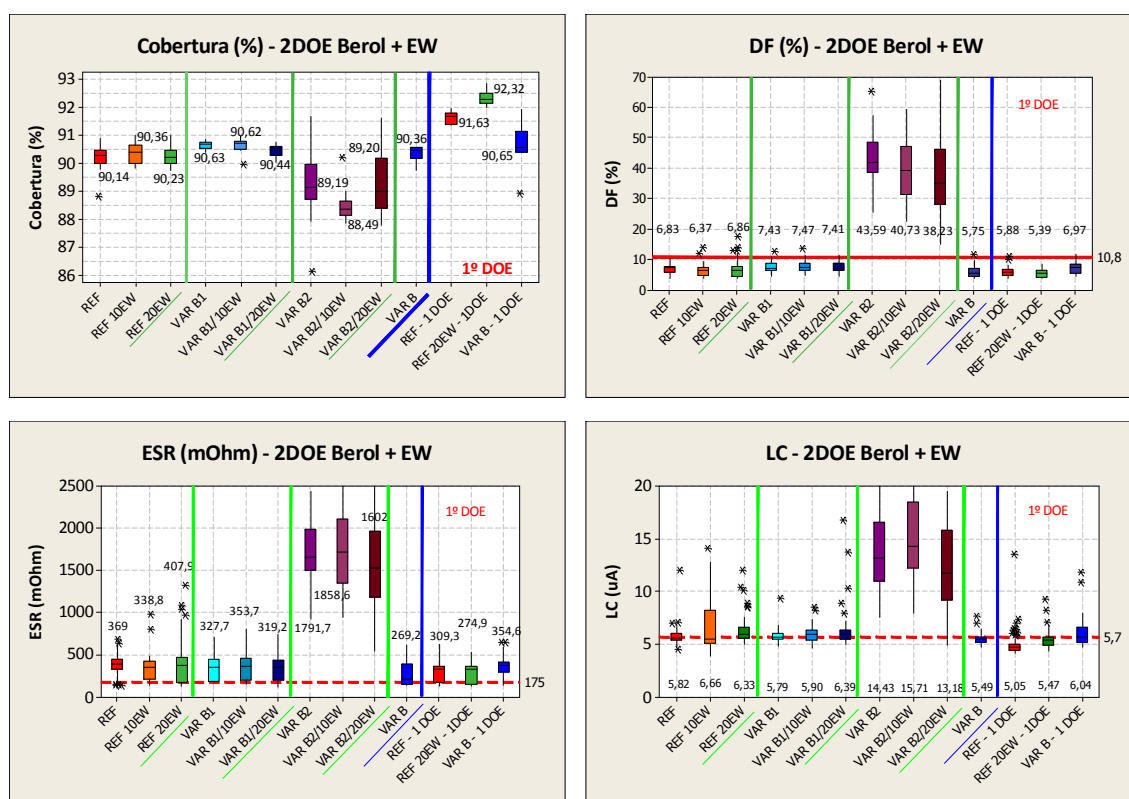


Figura 7.60 Gráficos dos parâmetros elétricos dos condensadores produzidos no 2ºDOE com berol e electro-impregnação, medidos após a formação das camadas de contacto.

- Terceiro DOE

Apesar dos maus resultados com o berol no DOE anterior, decidimos um 3ºDOE para testar uma tensão mais baixa a aplicar com a técnica de eletro-impregnação.

Na tabela 7.30 estão as que definimos. Em cada série produzimos cerca de 180 condensadores. Testámos a concentração mais baixa de berol, 0,05% em volume, adicionado a água para lavagem dos ânodos e a utilização de eletro-impregnação durante a imersão dos ânodos em nitrato de manganês, com duas tensões mais baixas, 2V e 10V.

Por serem em pequenas quantidades, os condensadores foram produzidos apenas até às camadas de contacto. Neste conjunto de testes, as alterações foram introduzidas em todos os banhos e não apenas nos oito primeiros, como nos DOEs anteriores. Para simplificar, realizámos 16 banhos K, em banheiras, no laboratório.

Tabela 7.30 Descrição das variações do 3º DOE, com a utilização de berol e eletro-impregnação.

| | |
|-----------------|-----------------|
| REF | 16K |
| REF 2EW | 16 K (2EW) |
| REF 10EW | 16 K (10EW) |
| VAR 1 | 16 K (L) |
| VAR 2 | 16 K (L + 2EW) |
| VAR 3 | 16 K (L + 10EW) |

K – Banhos em nitrato de manganês com densidade 1,2 g/cm³

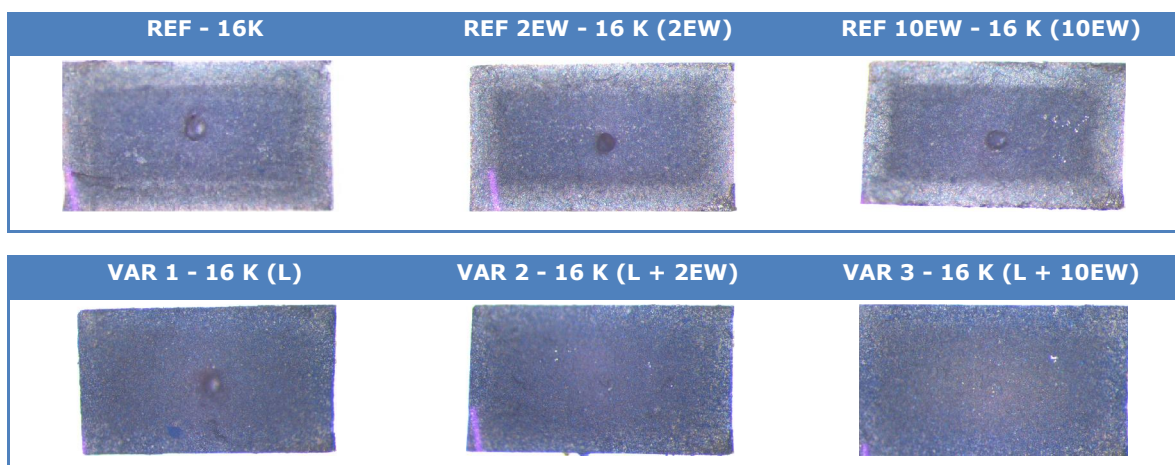
L – Lavagem em água com 0,05% de berol

2EW – Aplicação de 2 V de eletro-impregnação, durante a imersão

10EW – Aplicação de 10 V de eletro-impregnação, durante a imersão

A figura 7.61 mostra-nos fotografias dos ânodos após toda a sequência de formação da camada mais interna de dióxido de manganês.

Os ânodos utilizados nos testes (150 µF/10V) são muito finos, não possibilitando o seu corte para observar a cobertura interna (partem-se muito facilmente e a “moldura” não é perceptível). Para ultrapassar esta dificuldade, em cada variação seguiu uma barra com ânodos mais espessos, produzidos com o mesmo pó e com as mesmas condições de formação, só com o propósito de tirar as fotografias (os parâmetros elétricos não foram medidos). Logo, estes ânodos mais espessos são só indicativos de como foi variando a “moldura”.

**Figura 7.61** Fotografias dos condensadores em corte produzidos no 3º DOE com a utilização do berol e de eletro-impregnação.

Pelas fotografias, podemos afirmar que os condensadores produzidos com berol, ao fim de 16 banhos, ainda continuam com uma cor bastante azulada no seu interior, não sendo tão evidente a “moldura”. A camada semicondutora estará mais uniformemente distribuída pela superfície do dielétrico, embora seja insuficiente.

As variações com eletro-impregnação apresentam uma “moldura” mais evidenciada, aumentando a sua intensidade com o aumento da tensão aplicada. Há uma acumulação de dióxido de manganês mais à superfície.

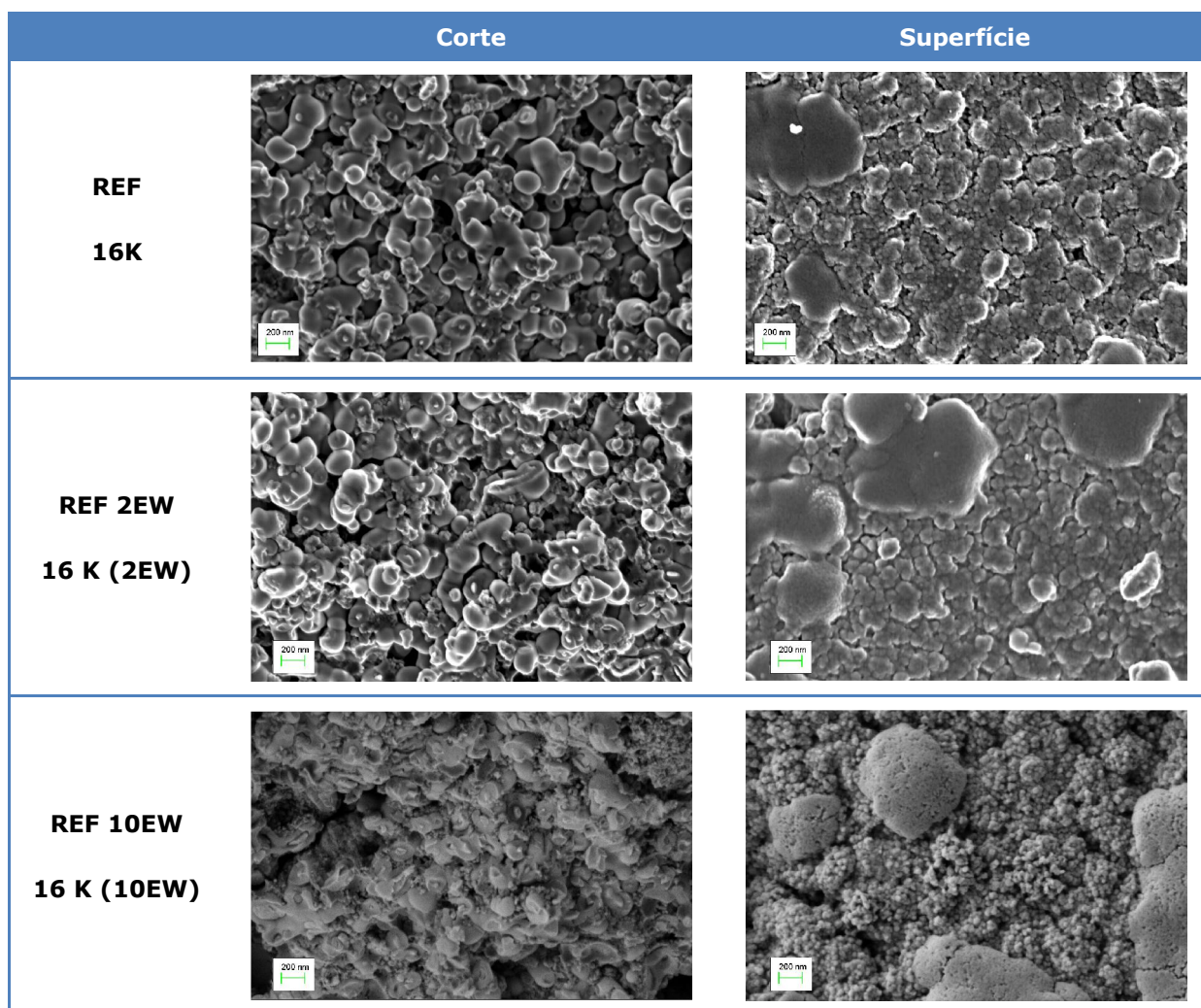
A tabela 7.31 resume os valores de cobertura neste DOE. Atingimos uma melhor cobertura com a utilização de berol, embora não seja uma melhoria muito significativa. A aplicação de eletro-impregnação, neste caso, não adicionou benefícios.

Tabela 7.31 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 3º DOE com a utilização do berol e de eletro-impregnação.

| | REF | REF 2EW | REF 10EW | VAR 1 | VAR 2 | VAR 3 |
|---------------|-------|---------|----------|-------|-------|-------|
| Cobertura (%) | 92,03 | 93,4 | 92,33 | 93,85 | 93,74 | 93,88 |

Na figura 7.62, podemos observar micrografias obtidas por SEM, da superfície e do interior dos ânodos produzidos no 3ºDOE (150 μ F/10V). Verificamos que o interior dos ânodos quase não possui camada de dióxido de manganês, confirmando os resultados de má cobertura. As micrografias da superfície confirmam que a utilização de berol (sem tensão aplicada), embora melhore ligeiramente a impregnação, também vai tapar os poros mais à superfície.

Com a eletro-impregnação a superfície fica muito fechada. Por outro lado, a utilização de berol, antes da impregnação em nitrato de manganês, com tensão aplicada, parece impedir que o nitrato adira à superfície do ânodo. Comparando as imagens de SEM, neste DOE, com as imagens do 2ºDOE (figura 7.62), observamos que a superfície não aparenta a mesma estrutura (a diferença foi a aplicação de tensão também nos últimos 8 banhos).



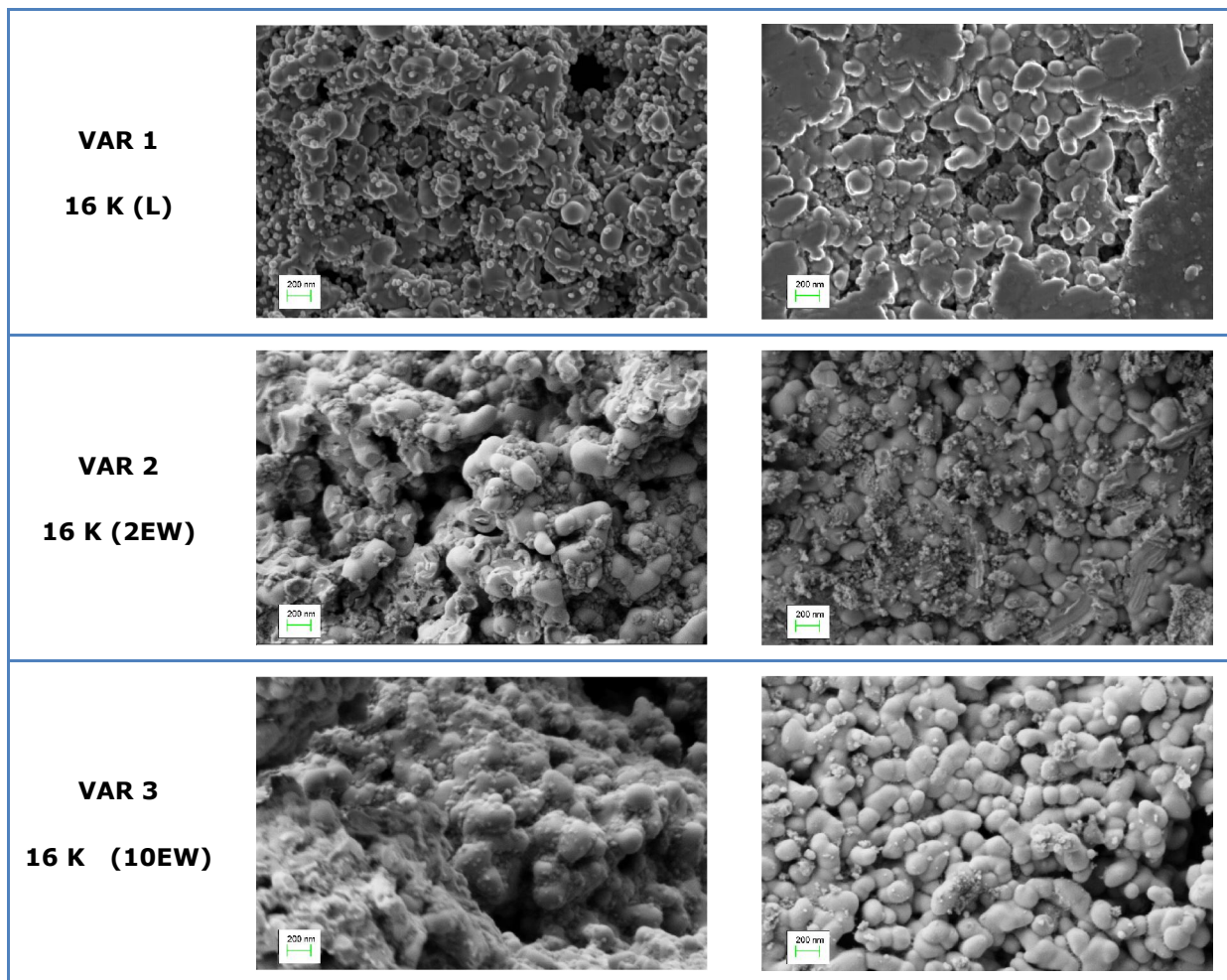
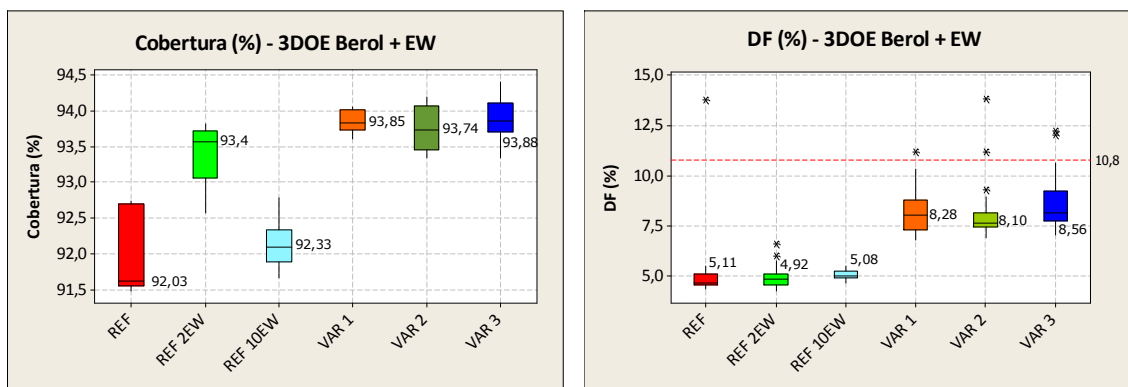


Figura 7.62 Imagens obtidas por SEM da superfície e do corte dos condensadores produzidos no 3ºDOE, com berol e eletro-impregnação.

Na figura 7.63, estão os gráficos dos parâmetros elétricos medidos após a formação das camadas de contacto. Os condensadores produzidos com berol, apesar de apresentarem uma cobertura mais elevada, possuem valores médios mais elevados de DF e ESR.

Todos os valores de ESR ultrapassaram o limite considerado para este tipo de condensadores.

Quando aplicamos uma tensão de 10V no processo de eletro-impregnação, os resultados de LC são ligeiramente melhores. Com apenas 2V, há uma maior dispersão dos valores, obtendo-se um valor médio superior.



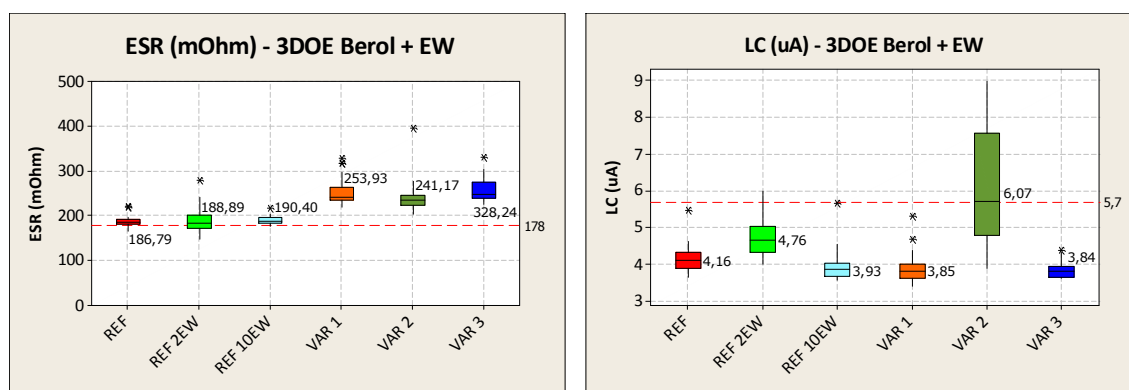


Figura 7.63 Gráficos da cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 3º DOE, com berol e eletro-impregnação. Valores medidos após a formação das camadas de contacto.

Face aos maus resultados obtidos com o berol, decidimos parar os testes com este surfactante.

7.6. ADIÇÃO DE TRITON AO NITRATO DE MANGANÊS

Como com o berol não atingimos uma boa cobertura, nem bons resultados elétricos, fizemos nova pesquisa bibliográfica para procurar um surfactante que nos conduzisse ao sucesso. Encontrámos referência ao triton X-100, que já havia sido utilizado no aumento de capacidade, em condensadores com dióxido de manganês [4].

O triton - Polioxietileno octil fenil éter - Polyoxyethylene octyl phenyl ether - é um surfactante não-iónico, que se dissolve completamente no nitrato de manganês, mesmo em concentrações elevadas.

Adicionámos este surfactante a nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, e verificámos que não precipitava, embora houvesse uma excessiva formação de espuma (foi necessário agitar a solução para que o triton se dissolvesse, pois em contacto com o nitrato de manganês parecia que formava um “rebuçado”).

Para além do triton X-100, analisámos também o triton X-405, com uma cadeia de hidrocarbonetos maior, que se dissolve instantaneamente no nitrato de manganês, sem a formação de muita espuma.

Utilizámos anti-espuma (antifoam-204) para tentar reduzir a formação excessiva de espuma nas máquinas de produção, quando adicionámos o triton X-100.

Medimos a condutividade e a densidade do nitrato de manganês, com diferentes concentrações de triton X-100, a diferentes temperaturas. Os valores mantiveram-se inalteráveis, com a variação da concentração.

7.6.1. Medidas de tensão superficial e ângulos de contacto

Avaliámos os valores de tensão superficial de soluções de nitrato de manganês com concentrações de 0,01%, 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1%, 0,3%, 0,5% em triton X-100.

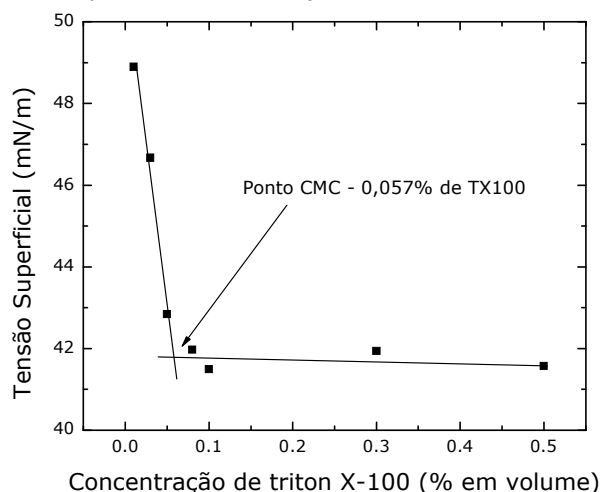
Na tabela 7.32, temos os valores de tensão superficial calculados.

Considerando o valor inicial da tensão superficial do nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, de aproximadamente 102,46 mN/m, verificamos que, a tensão superficial da solução com triton X-100 adicionado decresce muito rapidamente até à concentração aproximada de 0,05%. Após este valor mantém-se estável.

Tabela 7.32 Valores de tensão superficial, obtidos com a adição de diferentes concentrações de triton X-100 a nitrato de manganês.

| Concentração (%) | Tensão superficial (mN/m) | Erro (mN/m) | Volume (μ l) |
|------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| 0,01 | 48,79 | 0,25 | 2,81 |
| | 49,63 | 0,31 | 3,04 |
| | 48,29 | 0,20 | 2,58 |
| 0,03 | 46,92 | 0,16 | 1,90 |
| | 44,43 | 0,16 | 1,75 |
| | 48,67 | 0,22 | 2,43 |
| 0,05 | 42,95 | 0,14 | 1,25 |
| | 43,27 | 0,14 | 1,22 |
| | 42,29 | 0,14 | 1,60 |
| 0,08 | 41,90 | 0,12 | 1,56 |
| | 41,91 | 0,11 | 1,49 |
| | 42,11 | 0,11 | 1,75 |
| 0,1 | 42,80 | 0,10 | 1,49 |
| | 41,38 | 0,09 | 1,41 |
| | 41,60 | 0,10 | 1,48 |
| 0,3 | 41,93 | 0,11 | 1,57 |
| | 41,84 | 0,11 | 1,55 |
| | 42,06 | 0,10 | 1,48 |
| 0,5 | 42,23 | 0,16 | 1,99 |
| | 41,03 | 0,13 | 1,59 |
| | 41,46 | 0,19 | 1,95 |

Podemos observar o comportamento da tensão superficial com o aumento da concentração de triton X-100 adicionado a nitrato de manganês na figura 7.64. Através da intercepção das duas rectas, calculámos o ponto CMC que ocorre aproximadamente para uma concentração de 0,057% de triton X-100.

**Figura 7.64** Variação da tensão superficial em função da concentração de triton X-100 adicionado a nitrato de manganês.

Na figura 7.65, registámos a evolução do ângulo de contacto com o tempo, para diferentes concentrações de triton X-100 adicionado a nitrato de manganês. Há uma diminuição do ângulo de contacto, entre a solução e a superfície de tântalo metálico com o aumento da concentração de triton X-100, resultado que está de acordo com a diminuição observada do valor da tensão superficial.

O ângulo de contacto decai muito rapidamente, estabilizando depois em valores compreendidos entre 35-40° (para concentrações mais baixas) e 30° (para a concentração mais elevada).

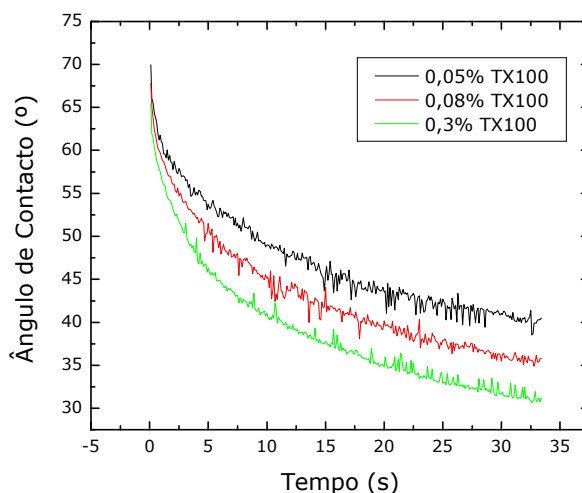


Figura 7.65 Variação do ângulo de contacto de uma gota de nitrato de manganês com diferentes concentrações de triton X-100, numa superfície de tântalo metálico.

7.6.2. Medidas de TGA/DSC

Realizámos análises de TGA/DSC ao triton, para determinar a temperatura de decomposição da solução e prever se o surfactante iria deixar resíduos na estrutura porosa do condensador após a conversão em MnO_2 . Neste procedimento, utilizámos o triton X-100, o triton X-405 e o anti-espuma 204 (antifoam 204).

A figura 7.66 mostra-nos o gráfico da análise térmica do triton X-100, realizada em cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto, até uma temperatura de 500°C.

Verificamos que o triton X-100 tem apenas um “degrau” de perda de massa, correspondente à sua degradação, que ocorre entre 270 °C e 420 °C, perdendo no total 98,42% da sua massa inicial. Esta perda de massa está associada a dois picos endotérmicos, a 350,3 °C e 408,2 °C.

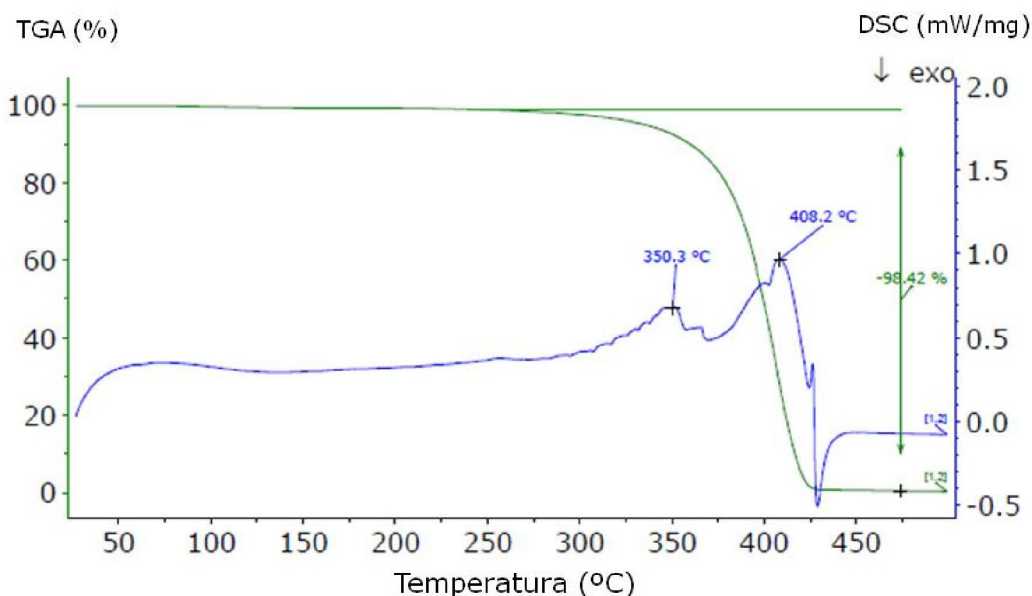


Figura 7.66 Análise de TGA/DSC, de uma amostra de triton X-100, em cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto.

Podemos afirmar que o triton X-100 poderá deixar resíduos no ânodo após a pirólise do nitrato de manganês, pois a sua temperatura de decomposição é superior à temperatura de pirólise, que ronda 280 °C.

Na figura 7.67, temos os resultados para o triton X-405 (em cima) e para a solução de anti-espuma (em baixo). Utilizamos cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto, até uma temperatura de 500 °C.

Comparando o triton X-405 com o triton X-100, verificamos que ambos possuem dois picos endotérmicos, a temperaturas aproximadas de 350 °C e 400 °C, associados à decomposição da solução. O triton X-405, apresenta mais um pico endotérmico a 112°C, que pode estar relacionado com perda de água.

O anti-espuma tem apenas um pico endotérmico a 366°C, relacionado com a sua decomposição total (quase 100%).

Tanto o triton X-405 como o anti-espuma decompõem-se a uma temperatura superior a 300°C, acima da temperatura de pirólise, podendo indicar que a utilização desta solução, na impregnação dos condensadores, pode deixar restos de material.

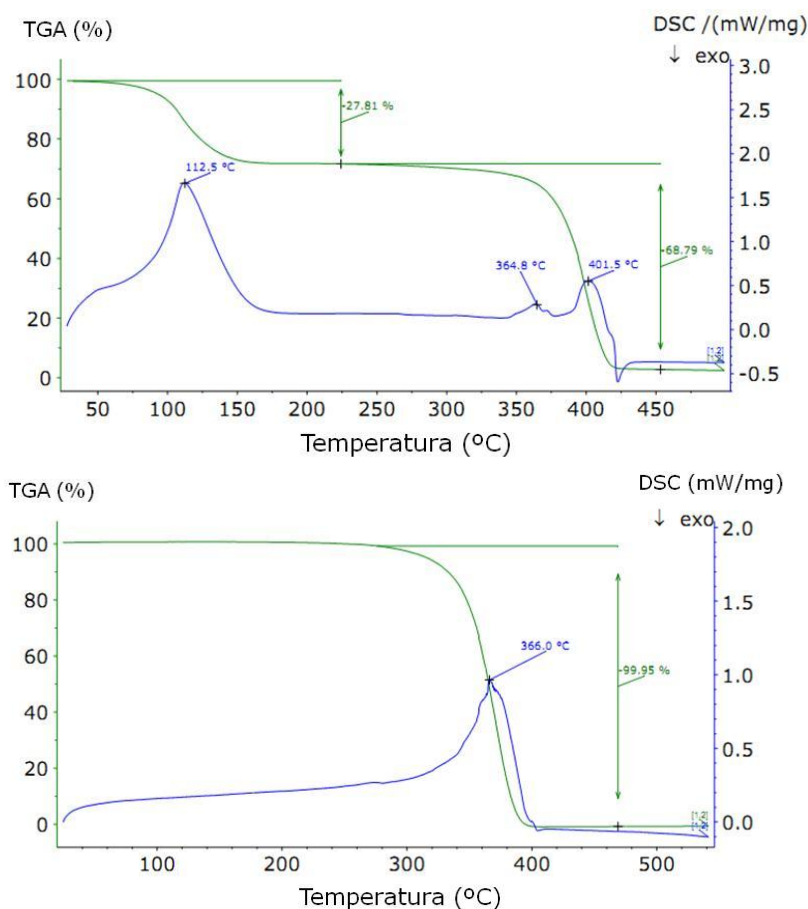


Figura 7.67 Análise de TGA/DSC, de uma amostra de triton X-405 (em cima) e de anti-espuma (em baixo), em cadinhos de alumínio, em atmosfera de azoto.

Na figura 7.68, temos a análise térmica TGA/DSC de uma solução de nitrato de manganês, com 0,05% de triton X-100, realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

Verificamos que há uma perda de 51,09% da massa inicial associada a dois picos endotérmicos (86,1 °C e 100,6°C), que correspondem à evaporação da água.

Com a subida da temperatura, há mais duas perdas de massa, de 2,85% e 6,17%, com picos endotérmicos (a 133,0 °C e 159,1 °C), no início da decomposição do nitrato de manganês que se dissocia em oxi-nitratos.

Por fim, observamos uma última perda de massa, de 9,12%, associada ao pico endotérmico, a 285,1 °C, correspondendo à decomposição final do nitrato de manganês.

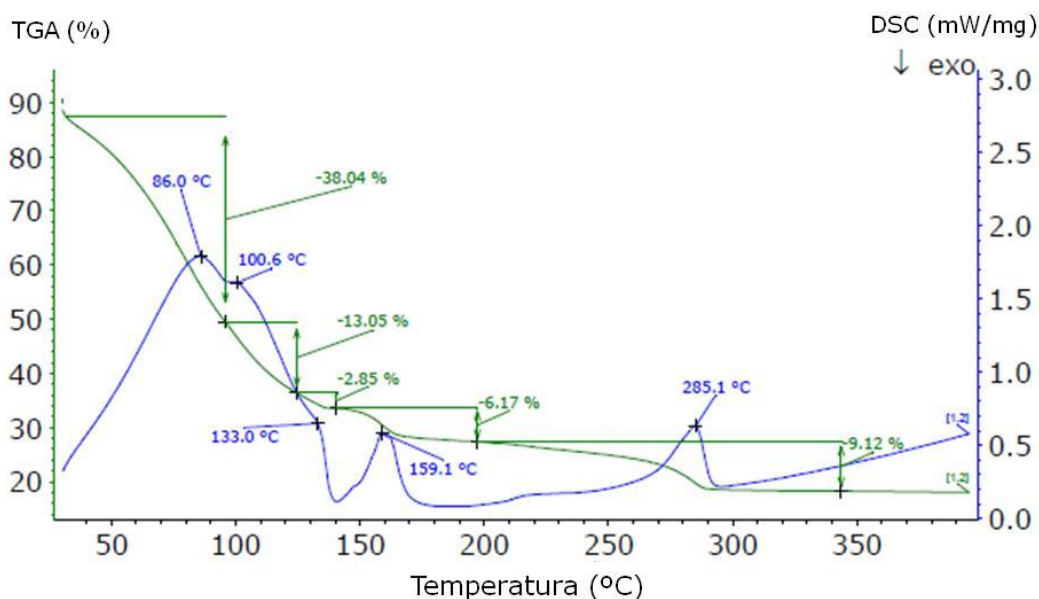


Figura 7.68 Análise TGA/DSC da solução de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de triton X-100, em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

Nos gráficos da figura 7.69, temos a mesma análise obtida em soluções de nitrato de manganês com a adição de diferentes concentrações de triton X-100 (0,04%, 0,05%, 0,06% e 0,08%), realizada em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto, até uma temperatura de 400 °C.

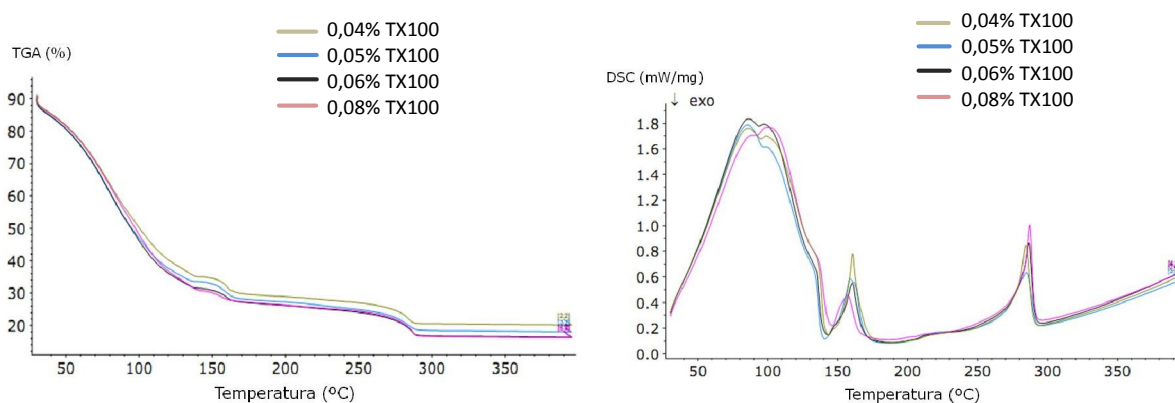


Figura 7.69 Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês com a adição de diferentes concentrações de triton X-100, em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto.

A adição de triton X-100, em diferentes concentrações, não altera as temperaturas de decomposição do nitrato de manganês, pois as curvas são praticamente sobreponíveis.

Analisámos ainda as soluções de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de triton X-405 e de nitrato de manganês com a adição de 0,05% de triton X-100 mais 0,05% de anti-espuma, que foram também utilizadas nos testes. Os resultados são mostrados da figura 7.70. As análises de DSC/TGA foram realizadas em cadinhos de Pt/Rh, em atmosfera de azoto, até uma temperatura de 400°C.

Vemos que o comportamento das duas soluções é muito idêntico. Com o anti-espuma, temos apenas um pico endotérmico associado à perda de água a 100,7°C.

Estes aditivos não alteram a temperatura de decomposição do nitrato de manganês, que ocorre entre 175°C e 180°C.

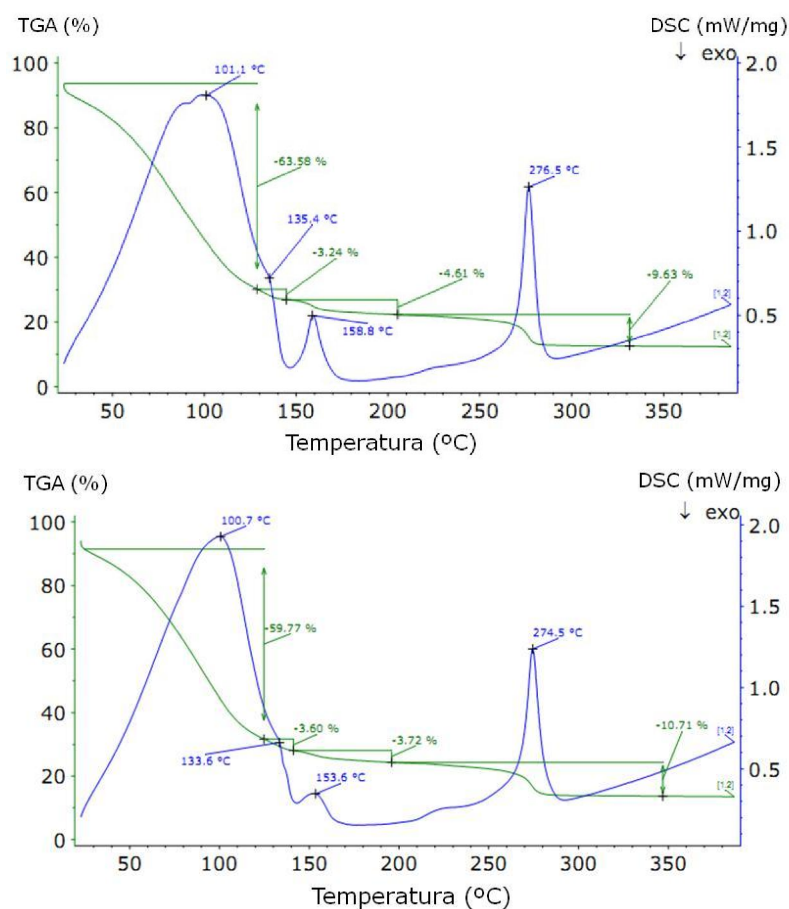


Figura 7.70 Análise TGA/DSC de soluções de nitrato de manganês com: 0,05% de triton X-405 (em cima); 0,05% de triton X-100 + 0,05% de anti-espuma (em baixo).

7.6.3. Medidas de DRX

Para as medidas de difração de raios-X, as soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de triton X-100 (0,03%, 0,05% e 0,08%) foram depositadas sobre vidro.

Na figura 7.71, estão difratogramas das soluções analisadas, que são comparadas com a solução de referência, de nitrato de manganês com densidade de 1,2 g/cm³.

A maioria dos picos poderá ser atribuída às reflexões de γ - MnO₂ (crescimento intercalar da pirolusite e da ramesdelite) ou às reflexões do Mn₂O₃.

A utilização de triton X-100, poderá intensificar alguns planos de difração. Observa-se também um maior número de planos de difração, quando comparado com a solução de nitrato de manganês.

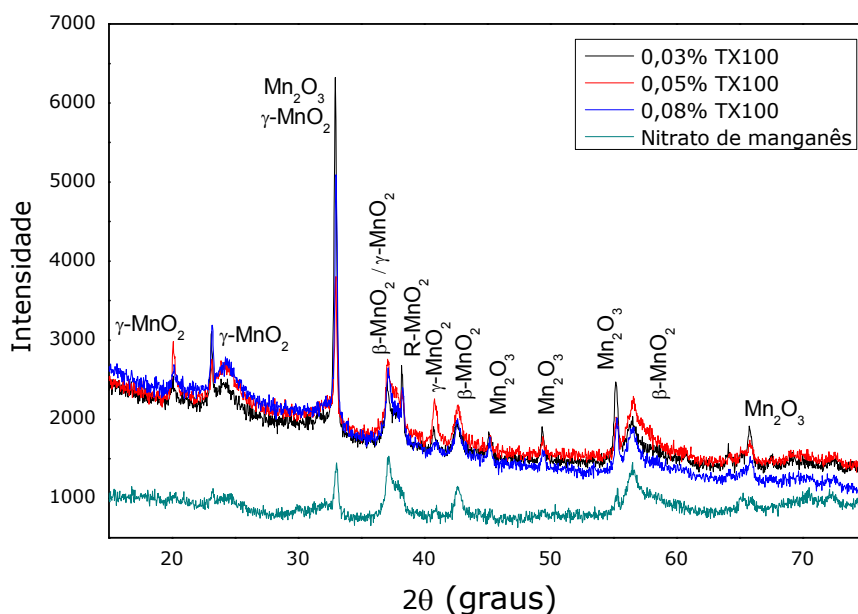


Figura 7.71 Difratogramas de amostras obtidas com a pirólise de nitrato de manganês com concentrações diferentes de triton X-100.

Repetimos todo o processo para as soluções de nitrato de manganês com diferentes concentrações de triton X-405 (0,05% e 0,5% em volume) - figura 7.72.

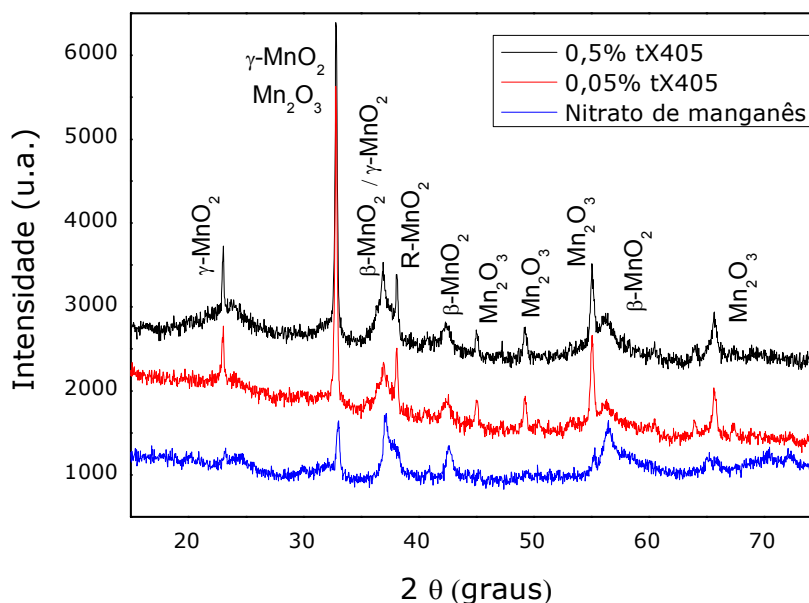


Figura 7.72 Difratogramas de amostras obtidas com a pirólise de nitrato de manganês com concentrações diferentes de triton X-405.

Tal como no triton X-100, as soluções com triton X-405 apresentam mais planos de difração (γ - MnO_2 e Mn_2O_3). O plano γ - MnO_2 , que aparecia aproximadamente a $2\theta = 20^\circ$ para o triton X-100, não aparece agora, para o triton X-405.

Analisámos, também, a solução de nitrato de manganês com 0,05% de triton X-100 e 0,01% de anti-espuma, que foi comparada com as soluções de nitrato de manganês, com e sem triton X-100 (figura 7.73).

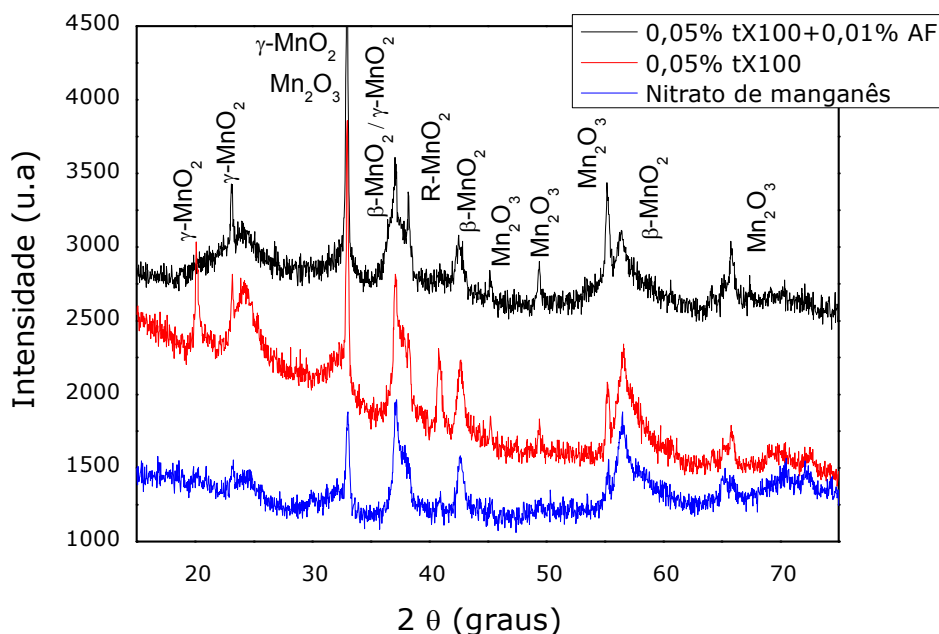


Figura 7.73 Comparação entre difratogramas de amostras preparadas com nitrato de manganês com e sem triton X-100 e de nitrato de manganês com 0,05% de triton X-100 e 0,01% de anti-espuma.

O nitrato de manganês com 0,05% de triton X-100, apresenta uma maior quantidade de planos cristalográficos, na sua maioria γ - MnO_2 e Mn_2O_3 .

7.6.4. Condensadores produzidos com a adição de triton

Em simultâneo com o estudo do triton X-100, decidimos também testar a utilização de eletro-impregnação. O triton foi adicionado diretamente ao nitrato de manganês, sendo de fácil dissolução, após agitação. Durante a agitação, houve a formação de espuma, que desapareceu após alguns minutos em repouso.

Com este surfactante, realizámos apenas um DOE em laboratório, antes de decidirmos avançar para as máquinas de produção.

- Primeiro DOE – realizado em laboratório

Na tabela 7.33, estão descritas as variações deste DOE. Em cada variação produzimos cerca de 180 condensadores (150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$) com pó de 150k CV/g.

Tabela 7.33 Variações executadas no 1º DOE com a utilização de triton X - 100 e eletro-impregnação.

| | |
|--------|----------------|
| REF | 16K |
| REF EW | 16K (EW) |
| VAR 1 | 16 K (TX1) |
| VAR 2 | 16K (TX1 + EW) |
| VAR 3 | 16 K (TX2) |
| VAR 4 | 16K (TX2 + EW) |

K – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³

L – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,3 g/cm³

TX1 – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³ com 0,05% de triton X - 100

TX2 – Banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³ com 0,5% de triton X - 100

EW– Aplicação de eletro-impregnação (10 V) durante a imersão

Testámos duas concentrações de triton X-100 (0,05% e 0,5%, em volume) e a eletro-impregnação, com tensão de 10V, durante a imersão dos ânodos em nitrato de manganês.

Este DOE decorreu em simultâneo com o 3º DOE do berol. Por esta razão, a referência sem eletro-impregnação e a referência com 10V aplicados, foram as mesmas.

Por serem em pequenas quantidades, os condensadores foram produzidos apenas até às camadas de contacto. As variações (triton e eletro-impregnação) foram testadas em todos os banhos para formação da camada interna, tendo sido executados 16 banhos K.

As fotografias dos ânodos (superfície e em corte) produzidos neste 1ºDOE com triton X - 100 foram tiradas após a formação das camadas mais externas de dióxido de manganês, à superfície (figura 7.74). Utilizámos ânodos mais espessos para conseguir fotografias do seu interior.

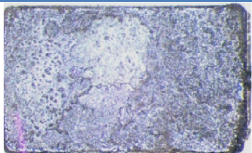
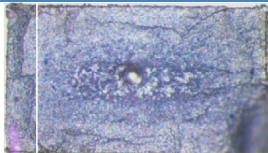
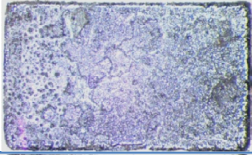

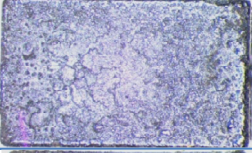
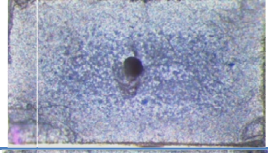
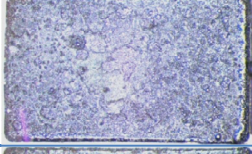
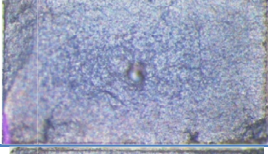
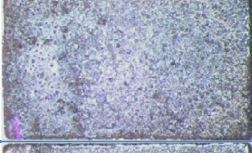
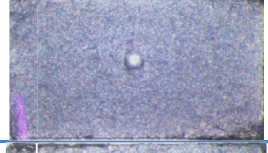


| | Superfície | Corte |
|---------------------------------|---|---|
| REF 16K |  |  |
| REF EW 16K (EW) |  |  |
| VAR 1 16 K (TX1) |  |  |
| VAR 2 16K (TX1 + EW) |  |  |
| VAR 3 16 K (TX2) |  |  |
| VAR 4 16K (TX2 + EW) |  |  |

Figura 7.74 Fotografias, da superfície e em corte, dos condensadores produzidos com triton X-100 e com eletro-impregnação (10V).

As séries produzidas com triton não possuem uma “moldura” tão evidenciada como as das referências, indicando que, internamente, o dielétrico está mais uniformemente coberto com o semiconductor. O interior dos ânodos com triton apresenta uma cor menos azulada.

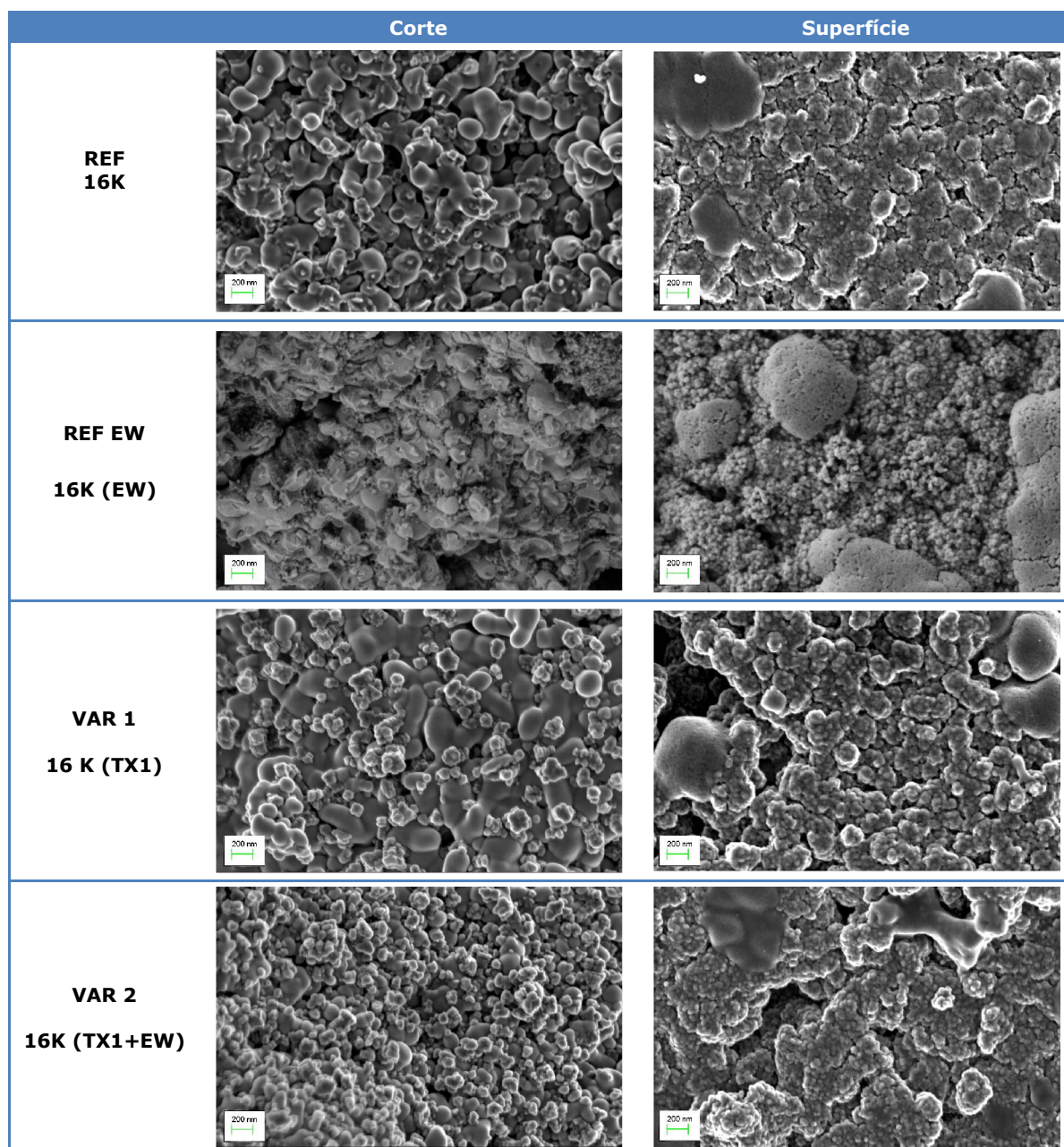
Os valores de cobertura de cada variação deste DOE estão registados na tabela 7.34. Há uma melhoria significativa (cerca de 2%), com a utilização do triton X-100, ultrapassando uma cobertura de 94%.

Tabela 7.34 Valores da cobertura dos condensadores produzidos no 1º DOE, com a utilização do triton X - 100 e de eletro-impregnação.

| | REF | REF 10EW | VAR1 | VAR 2 | VAR 3 | VAR 4 |
|---------------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| Cobertura (%) | 92,03 | 92,33 | 94,00 | 94,33 | 93,43 | 93,47 |

Pelas micrografias obtidas por SEM da superfície (figura 7.75), podemos inferir que o triton X-100 não vai tapar os poros à superfície do ânodo, mesmo nas concentrações mais elevadas, apesar de as análises de DSC mostrarem que este surfactante não se decompõe à temperatura da pirólise, podendo deixar resíduos. A variação 2 parece ter alguns resíduos na sua superfície.

As estruturas com uma concentração mais elevada de triton X-100 encontram-se ligeiramente mais fechadas.



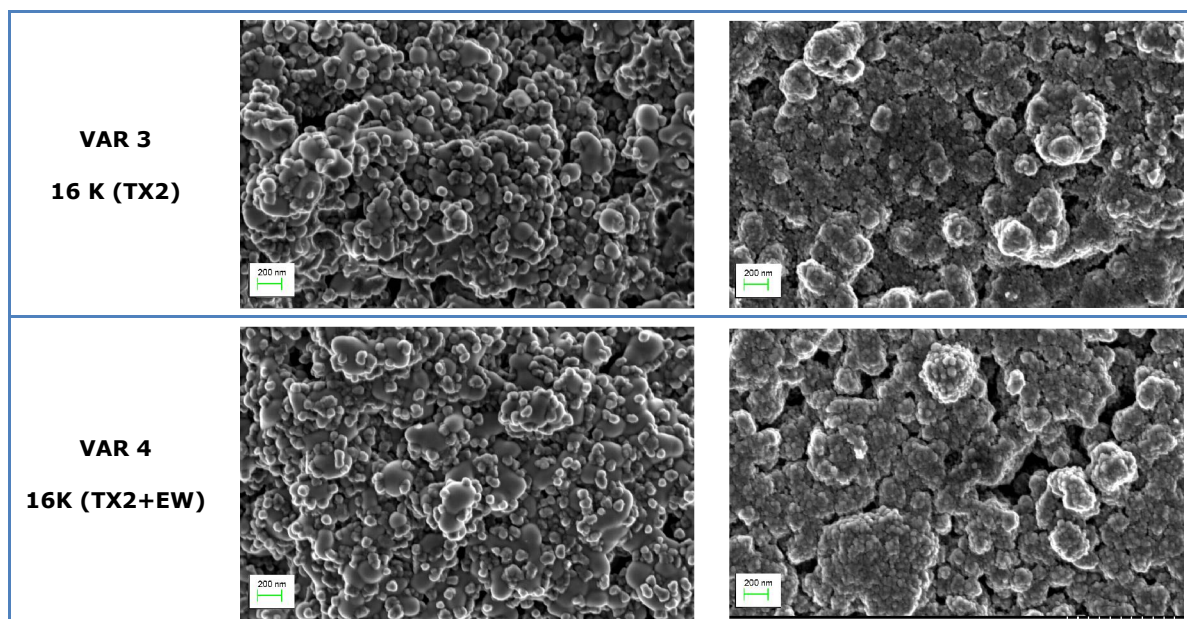


Figura 7.75 Micrografias obtidas por SEM, da superfície e em corte, de condensadores produzidos no 1ºDOE com a utilização do triton X – 100 e de eletro-impregnação.

Nas imagens em corte, verificamos que, com a utilização do triton X-100, o pentóxido de tântalo está mais coberto pelas partículas do semiconductor. A variação 2, com eletro-impregnação, apresenta uma maior quantidade de grãos de dióxido de manganês, confirmando os resultados de cobertura medidos. Esta é a variação com melhor valor de cobertura.

Comparámos os resultados elétricos dos condensadores produzidos com triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês e com a utilização de eletro-impregnação, durante o processo de imersão (figura 7.76).

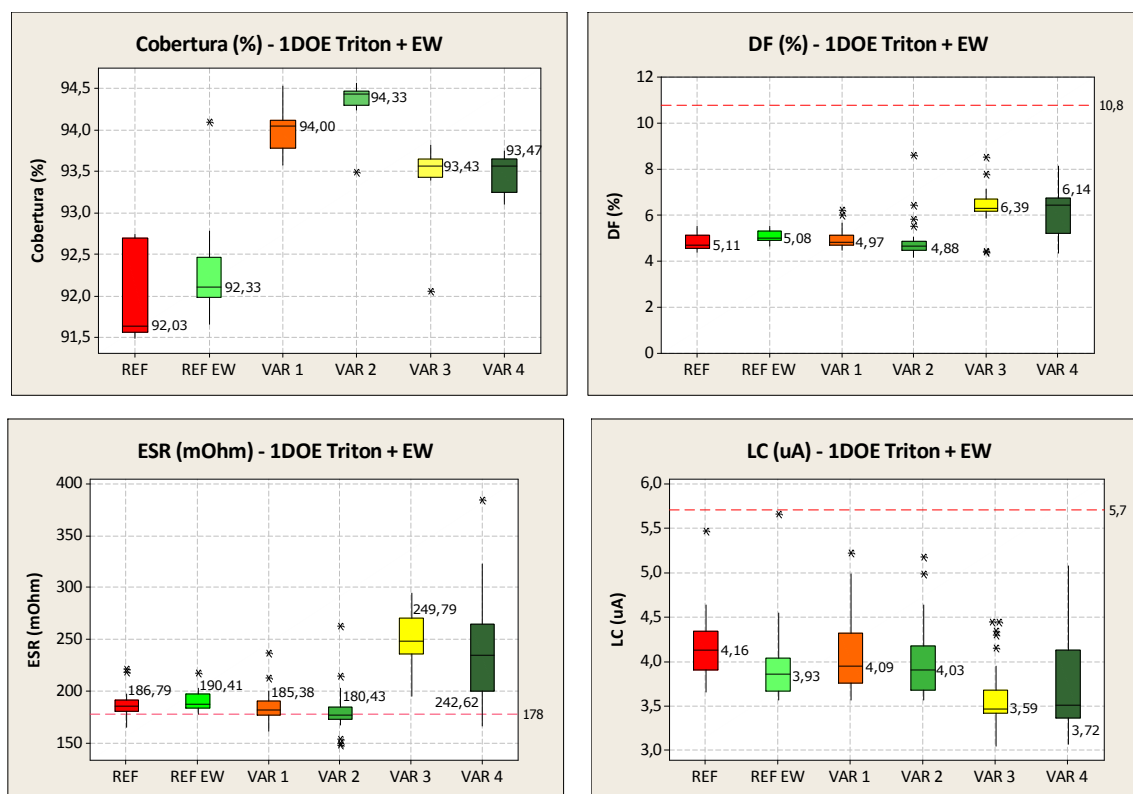


Figura 7.76 Gráficos da cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 1º DOE, com o triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês e aplicação de eletro-impregnação. Parâmetros medidos, após a formação das camadas de contacto.

Os ânodos com uma concentração mais baixa de triton apresentam melhores resultados de cobertura, de DF e de ESR, embora este continue a ser demasiado elevado, o que poderá ser justificado pela presença de resíduos de triton no interior do ânodo ou de as barras se encontrarem sujas com dióxido de manganês (com o manuseamento das barras durante as imersões, por vezes ficam sujas com nitrato de manganês).

Os valores mais baixos de LC foram registados para a variação produzida com uma concentração mais elevada de triton.

Apesar dos resultados, ligeiramente melhores, obtidos com a eletro-impregnação, não realizámos mais testes. Não fazia sentido continuar o nosso trabalho em laboratório, uma vez que as condições não são idênticas às utilizadas nas máquinas de produção (velocidade de imersão, número de condensadores, temperatura do nitrato de manganês).

Para testarmos a eletro-impregnação nas máquinas de produção, estas teriam de ser alteradas, o que implicaria custos muito elevados, para a introdução de um teste. A vantagem observada não foi tão significativa que justificasse gastos tão elevados, para a empresa.

- Segundo DOE com triton – realizado nas máquinas de produção (TFP6)

Face aos resultados obtidos, decidimos realizar um teste com imersões nas máquinas de produção (e não apenas as pirólises, como nos testes anteriores). Na altura, existia uma máquina que estava parada, a TFP6. Fazia apenas um pré-aquecimento a 120 °C, com uma temperatura de pirólise de 280 °C. O ciclo desta máquina era de 4 minutos (tem uma pirólise mais curta que a máquina 5).

Como tínhamos uma máquina preparada com banhos de nitrato com triton X-100, aproveitámos para avaliar a impregnação de algumas famílias de condensadores, que apresentavam problemas de impregnação e que, por esta razão, tinham uma taxa de falhas bastante elevada. Os condensadores testados foram:

- 150 μ F/10 V, com pó de 150k CV/g – com o objetivo de melhorar a impregnação, num total de 16 banhos.
- 150 μ F/10 V, com pó de 80k CV/g – com o objetivo de reduzir o número de imersões em nitrato de manganês, num total de 8 banhos. A referência realiza 14 banhos.
- 330 μ F/10V, com pó de 80k CV/g – com o objetivo de reduzir o número de imersões e melhorar a impregnação, pois é um condensador que, mesmo com os 16 banhos, apresenta problemas de cobertura.

Como sabemos, os surfactantes pertencem à classe dos detergentes e fazem espuma quando são agitados.

A primeira tentativa de imersão numa máquina de produção, adicionando surfactante ao nitrato de manganês, não correu bem. O nitrato de manganês está em constante circulação, entre as banheiras e os tanques. Quando adicionámos o triton ao nitrato de manganês, e devido ao facto de este estar em constante agitação, ocorreu formação excessiva de espuma no interior do tanque, conseguindo levantar a tampa e sair (figura 7.77). Houve também formação de espuma nas banheiras de imersão.

A solução que encontrámos para resolver, a curto prazo, este problema foi alterar o programa de controlo da máquina, para que o nitrato não estivesse constantemente a circular, entre as banheiras e o tanque, reduzindo assim a formação de espuma.



Figura 7.77 Fotografias da espuma formada no interior dos tanques de nitrato de manganês devida à adição do triton X-100 e à sua agitação constante.

Nas fotografias da figura 7.78, podemos ver que a espuma se mantém confinada ao interior do tanque, não subindo para as banheiras.

Minimizada a formação de espuma, foi possível concretizar este segundo DOE já nas máquinas de produção.

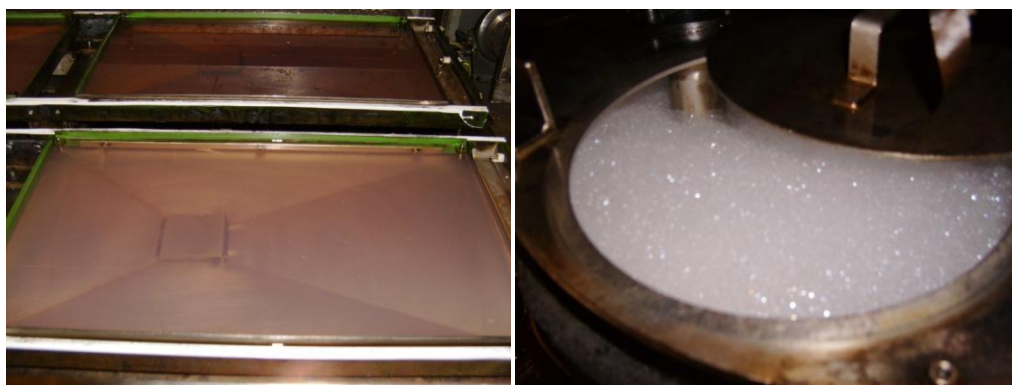


Figura 7.78 Fotografia das banheiras e do tanque de nitrato de manganês, com o triton X-100 adicionado, após a alteração do programa de controlo, para suspender a circulação do nitrato de manganês, entre os tanques e a banheira.

Como já referimos, testámos 3 tipos de ânodos diferentes, com problemas de impregnação. Produzimos condensadores em número suficiente para serem encapsulados e chegarem a teste final. Definimos quatro grupos distintos para este DOE. Em duas das séries, as imersões foram realizadas fora da máquina. As variações definidas foram:

- Referência, com nitrato de manganês ($1,2 \text{ g/cm}^3$) e imersões na máquina de produção;
- TX100, com 0,05% em volume de triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês ($1,2 \text{ g/cm}^3$) e imersões na máquina de produção;
- TX405, com 0,05% em volume de triton X-405 adicionado ao nitrato de manganês ($1,2 \text{ g/cm}^3$) e com imersões em laboratório;
- TX100 + AF, com 0,05% em volume de triton X-100 e 0,05% em volume de anti-espuma, adicionados ao nitrato de manganês ($1,2 \text{ g/cm}^3$) e imersões em laboratório.

Todos os ânodos foram sujeitos à referência e às variações com TX100 e com TX405. Apenas o $150 \mu\text{F}/10 \text{ V}$, com pó de 150k CV/g, fez a variação com TX100 + AF.

Com o pó de 150k CV/g, realizámos 16 banhos e, com o pó de 80k CV/g, 14 banhos. Retirámos barras a cada dois banhos, na referência e na variação TX100, para comparar a evolução da cobertura e dos parâmetros

elétricos com o aumento do número de banhos. Fabricámos cerca de 3500 ânodos com o número total de banhos.

Com o TX405 e o TX100+AF, apenas produzimos cerca de 90 ânodos (2 barras), porque em laboratório é difícil trabalhar grandes quantidades.

Na tabela 7.35, temos os valores médios da cobertura, DF, ESR e LC após a formação das camadas de contacto dos condensadores produzidos neste DOE. Estes valores retratam a receita completa (14/16 banhos).

Tabela 7.35 Valores médios da cobertura, DF, ESR e LC medidos após a formação da camada de contacto, dos condensadores produzidos no 2ºDOE, com triton, na máquina de produção.

| | Cobertura (%) | DF (%) | ESR ($m\Omega$) | LC (μA) |
|---|---------------|--------|-------------------|----------------|
| 150 μF/10V, pó 150k CV/g | | | | |
| Referência | 92,16 | 5,57 | 265,67 | 2,51 |
| Triton X-100 | 92,86 | 5,48 | 286,00 | 2,65 |
| Triton X-405 | 93,07 | 5,71 | 290,30 | 3,91 |
| Triton X-100+AF | 93,05 | 6,00 | 304,89 | 2,92 |
| Limites | 100,00 | 10,80 | 175,00 | 7,50 |
| 150 μF/10V, pó 80k CV/g | | | | |
| Referência | 96,63 | 2,95 | 88,00 | 4,03 |
| Triton X-100 | 97,20 | 2,87 | 83,93 | 4,15 |
| Triton X-405 | 97,26 | 2,86 | 100,30 | 3,65 |
| Limites | 100,00 | 10,80 | 175,00 | 7,50 |
| 330 μF/10V, pó 80k CV/g | | | | |
| Referência | 92,88 | 7,67 | 111,31 | 16,24 |
| Triton X-100 | 91,74 | 10,80 | 116,23 | 11,71 |
| Triton X-405 | 94,79 | 7,27 | 120,05 | 15,43 |
| Limites | 100,00 | 10,80 | 100,00 | 18,57 |

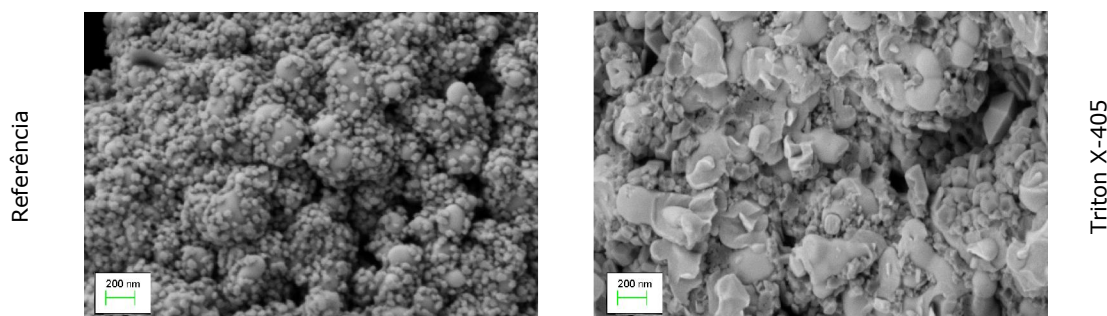
Verificámos ligeiras melhorias na cobertura com a utilização do triton X-405. Os parâmetros elétricos estão dentro dos limites considerados para cada tipo de condensador. A cobertura é de 97,26% - resultado excelente que ultrapassa todas as coberturas anteriores. Os valores de ESR são ligeiramente superiores e podem estar relacionados com resíduos que ficam no interior do ânodo.

Na figura 7.79, apresentamos micrografias, obtidas por SEM, de condensadores produzidos neste DOE, com a receita total (16 e 14 banhos).

Verificamos que, com triton, temos uma boa cobertura do dielétrico. O surfactante adicionado ao nitrato de manganês parece aumentar o tamanho do grão.

A referência do 150 μF /10 V com pó de 150k CV/g mostra uma estrutura com grãos de dióxido de manganês mais dispersa, indicando pior cobertura. Os outros dois ânodos apresentam uma cobertura de dióxido de manganês semelhante para qualquer variação.

150 μF /10V pó 150k CV/g



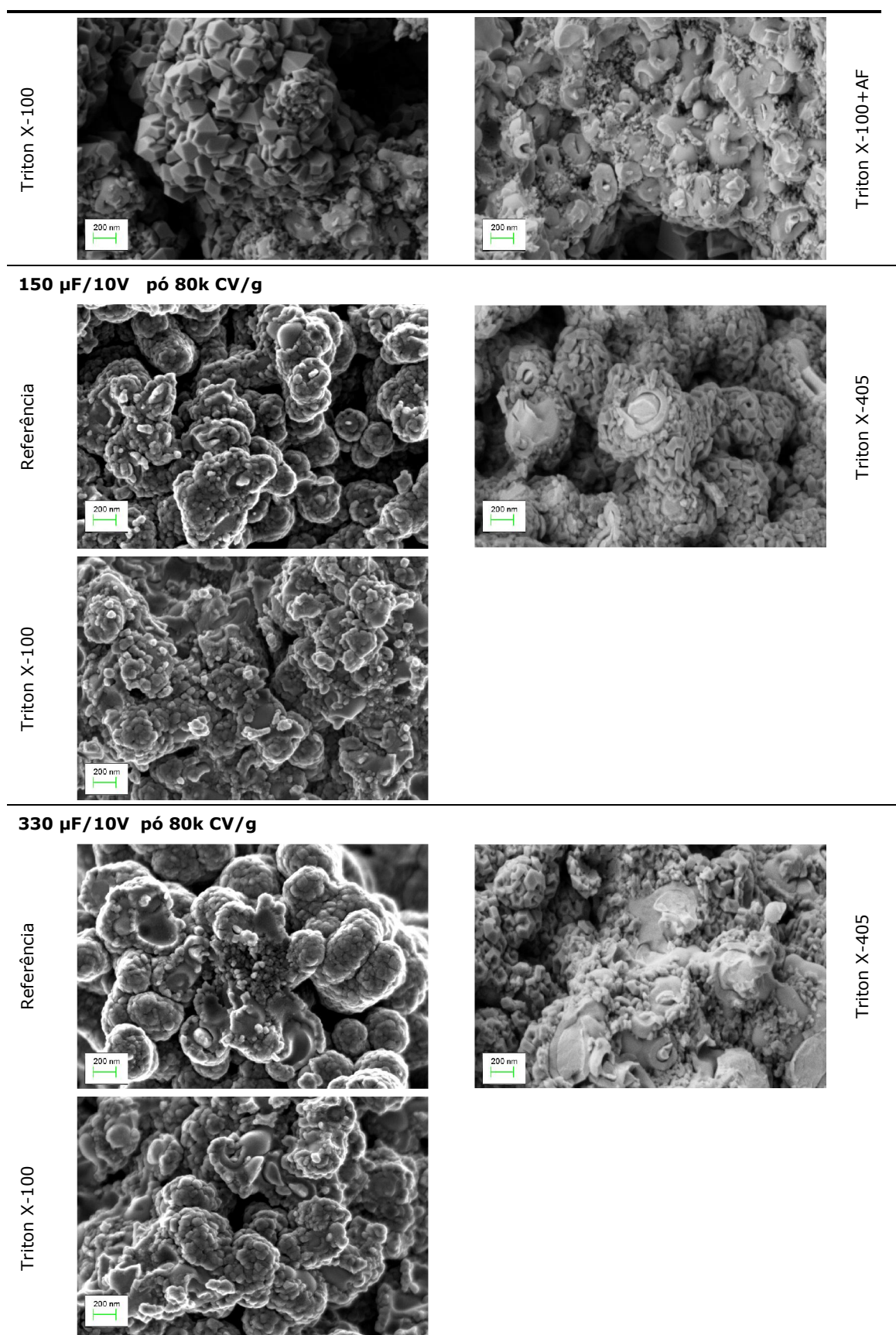


Figura 7.79 Micrografias, obtidas por SEM, dos condensadores produzidos no 2ºDOE com triton X-100 e triton X-45, nas máquinas de produção.

Nos gráficos das figuras 7.80 a 7.82, podemos comparar a variação da cobertura, DF, ESR e LC em função no número de banhos, para as famílias de condensadores testadas. Apresentamos os valores da referência e da variação TX100 pois só retirámos barras, a cada dois banhos, para estas séries. Os valores foram medidos após a formação das camadas de contacto.

Observando os gráficos (figura 7.80), referentes ao 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, com pó de 150k CV/g, concluímos que, com a utilização de surfactante, não se observa uma melhoria muito significativa nos parâmetros elétricos.

A diferença entre estes resultados e os do DOE anterior pode estar relacionada com a TFP utilizada, pois o tempo de ciclo, o número de pré-aquecimentos e temperatura da pirólise são diferentes. Os ânodos com pó de mais elevado CV poderão necessitar de maior tempo para decomposição do nitrato de manganês.

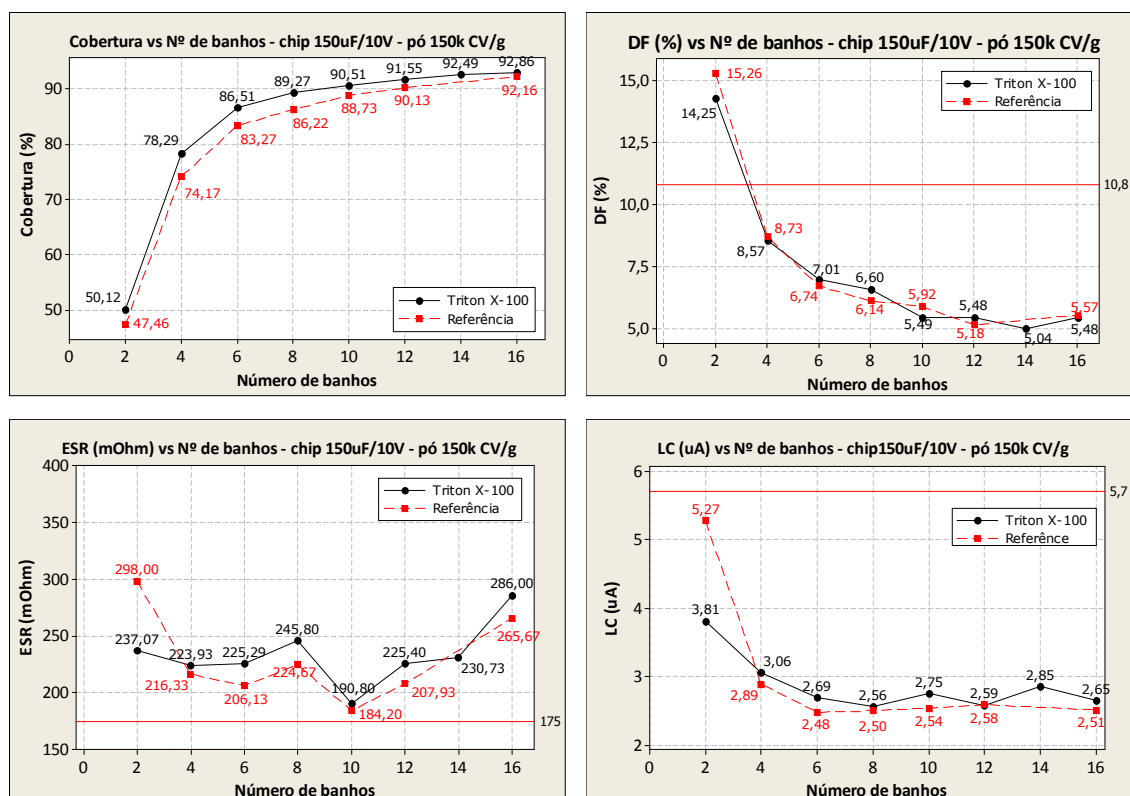


Figura 7.80 Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC em função do número de banhos, do 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$ com pó de 150k CV/g, produzidos na TFP6, no segundo DOE com triton X-100. Valores medidos após a formação das camadas de contacto.

No 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, com pó de 80k (figura 7.81), temos uma ligeira melhoria do valor final da cobertura, com a utilização do triton X-100. A cobertura obtida com os 14 banhos da referência é idêntica à obtida com o triton X-100 mas com apenas 10 banhos em nitrato de manganês.

Os restantes parâmetros elétricos têm valores muito aproximados.

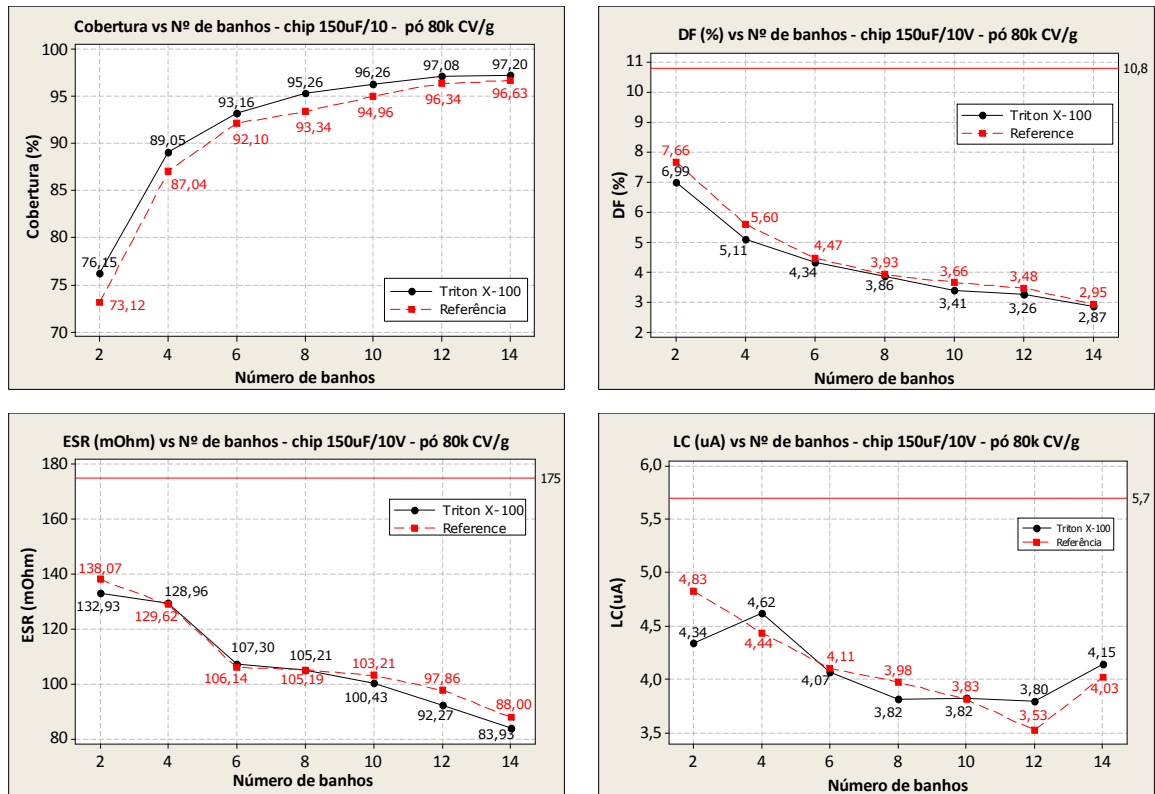


Figura 7.81 Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC em função do número de banhos, do 150µF/10V com pó de 80k, produzidos na TFP6, no segundo DOE, com triton X-100. Valores medidos após a formação das camadas de contacto.

O 330 µF/10V, com pó de 80k CV/g (figura 7.82), apresenta normalmente muitas falhas no teste final, relacionadas com a má cobertura.

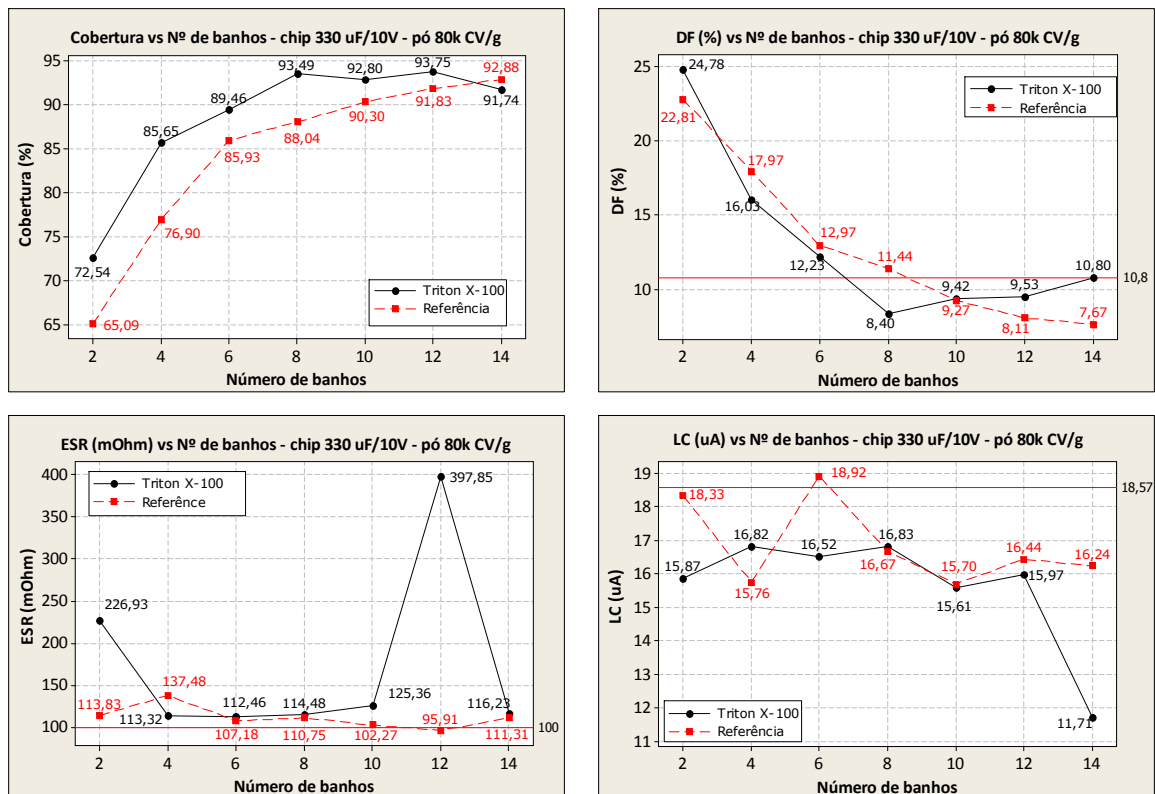


Figura 7.82 Gráficos da variação da cobertura, DF, ESR e LC em função do número de banhos, dos condensadores 330µF/10V com pó de 80k, produzidos na TFP6, no segundo DOE com triton X-100. Valores após a formação das camadas de contacto.

Comparando as coberturas em função do número de banhos, verificamos que, quando utilizamos triton X-100, a partir do 8º banho não há melhoria na cobertura. Com 8 banhos a variação com triton apresenta melhor cobertura que a referência com 14 banhos.

Relativamente aos parâmetros elétricos, há uma grande oscilação do LC e o ESR mantém-se com valores aproximados (com exceção do banho 12 que tem um valor demasiado elevado que poderá ser causado pelo incorreto manuseamento da barra que contém os ânodos).

Os ânodos com 8 banhos e triton X-100 apresentam a mesma cobertura que os da referência com 14 banhos. Na tabela 7.36 vemos os valores dos parâmetros elétricos, obtidos com 8 (triton X-100) e 14 banhos (referência).

Tabela 7.36 Comparação entre os valores da cobertura, DF, ESR e LC medidos após 14 banhos da referência e 8 banhos da variação TX100, dos condensadores do 2ºDOE com triton, na máquina de produção.

| | Cobertura (%) | DF (%) | ESR ($m\Omega$) | LC (μA) |
|---|---------------|--------|-------------------|----------------|
| 150 $\mu F/10V$, pó 150k CV/g | | | | |
| Referência – 14 banhos | 92,16 | 5,57 | 265,67 | 2,51 |
| Triton X-100 – 8 banhos | 89,27 | 6,60 | 245,80 | 2,56 |
| 150 $\mu F/10V$, pó 80k CV/g | | | | |
| Referência – 14 banhos | 96,63 | 2,95 | 88,00 | 4,03 |
| Triton X-100 – 8 banhos | 95,26 | 3,86 | 105,19 | 3,82 |
| 330 $\mu F/10V$, pó 80k CV/g | | | | |
| Referência – 14 banhos | 92,88 | 7,67 | 111,31 | 16,24 |
| Triton X-100 – 8 banhos | 93,45 | 8,40 | 114,48 | 16,83 |

Para o pó de 150k CV/g, é evidente que 8 banhos não são suficientes para obter uma boa cobertura mas, com pó de 80k CV/g, são suficientes. Com estes resultados, levantámos a hipótese de utilizar o surfactante para reduzir o número de banhos nos ânodos com pó de mais baixo CV (menor que 80k CV/g) e reduzir os custos de produção.

Como as referências e a variação TX100 foram produzidas em quantidades suficientes, fizemos o teste final, após o seu envelhecimento.

Em relação aos 150 $\mu F/10V$ e 330 $\mu F/10V$, produzidos com pó de 80k CV/g, apresentamos resultados de teste final dos condensadores com 8 e 14 banhos, em nitrato de manganês. Para o pó de 150k CV/g são só apresentados os resultados com 14 banhos (figuras 7.83 a 7.85).

Na figura 7.83 verificamos que temos registos mais baixos de DF e ESR, quando utilizamos o triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês. As medidas de LC, de ambas as variações, estão muito próximas, embora a referência tenha um valor médio ligeiramente inferior.

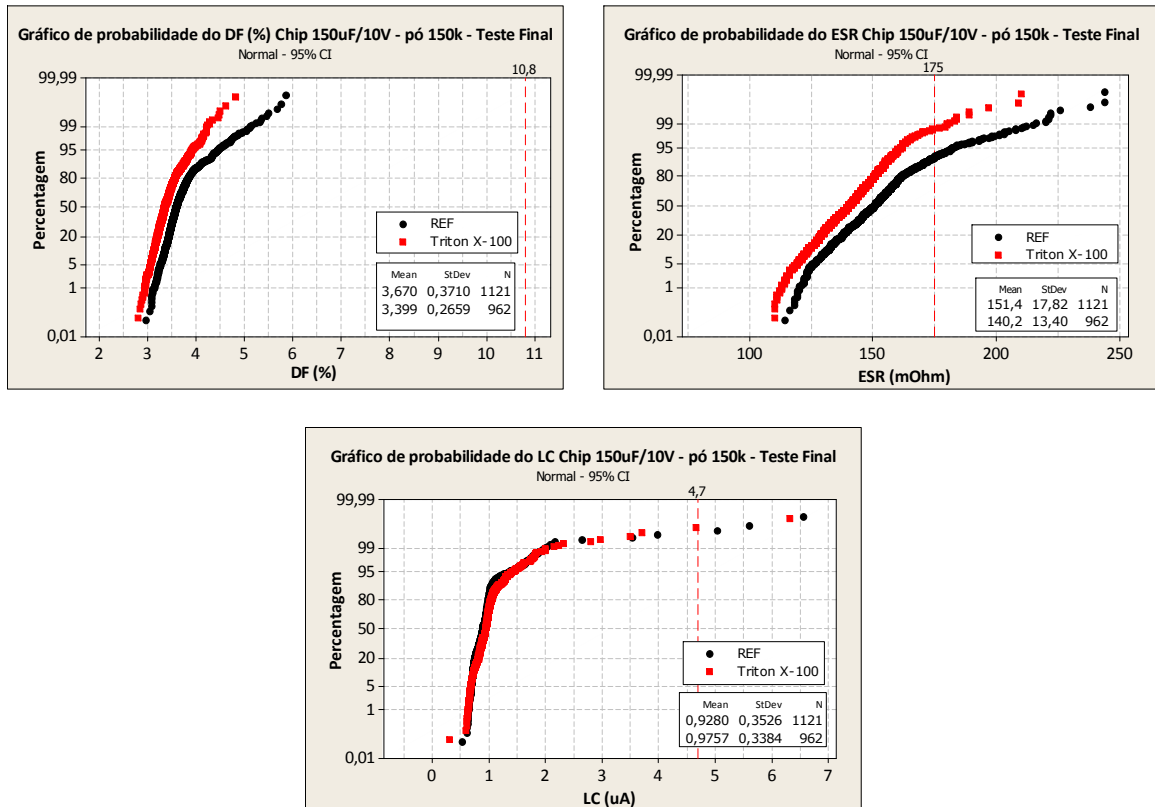


Figura 7.83 Parâmetros elétricos do 150 µF/10V, com pó de 150k CV/g, medidos após o seu envelhecimento.

Com o 150 µF/10V (pó de 80k CV/g), comparámos os valores dos condensadores só com 8 banhos, com os dos condensadores com a receita completa, os 14 banhos (figura 7.84).

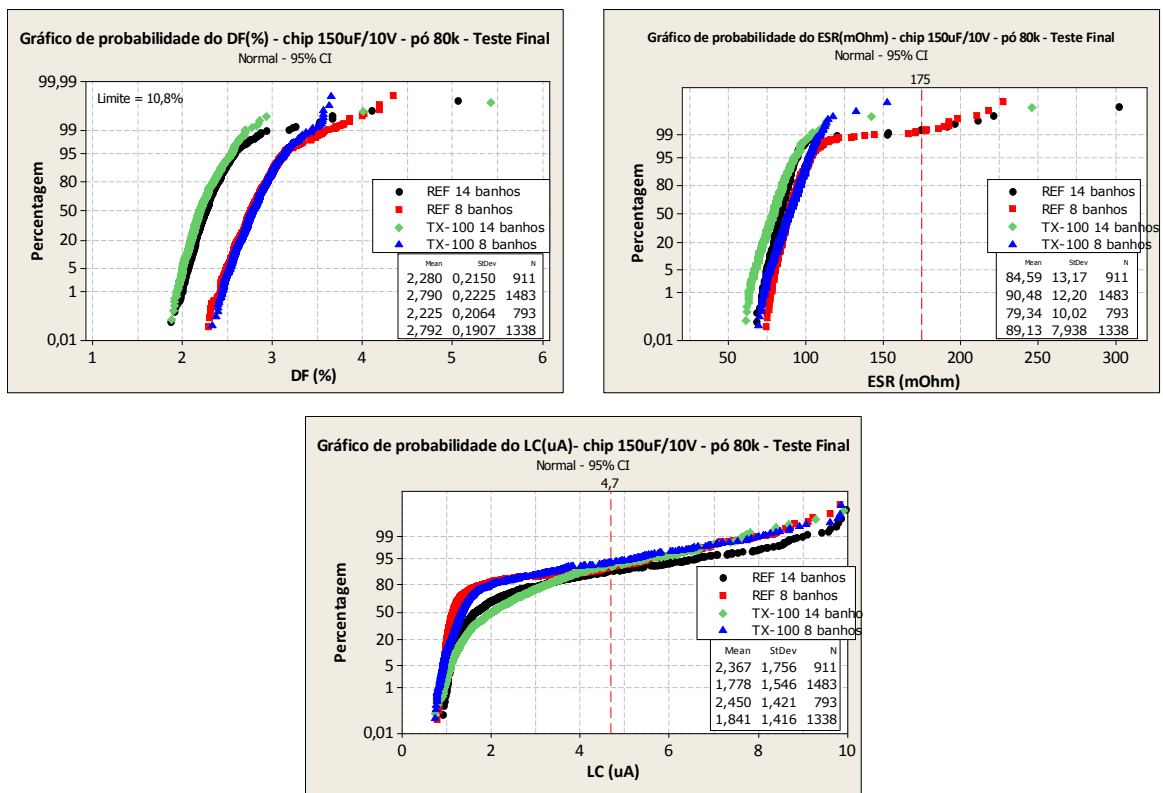


Figura 7.84 Parâmetros elétricos do 150 µF/10V, com pó de 80k CV/g, medidos após o seu envelhecimento.

Verificamos que, em termos de DF, o número de banhos tem grande influência. Obtivemos um valor de DF menor com a receita completa de TFP, sendo os valores muito aproximados, quando comparamos as variações com e sem triton. O DF está relacionado com a cobertura – quanto melhor for a cobertura, mais baixo será o DF.

O ESR apresenta medidas ligeiramente mais baixas nas variações com triton. Com menos banhos, temos valores mais baixos de LC, o que era expectável, uma vez que são sujeitas a um menor número de pirólises.

No 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g (figura 7.85), observamos o mesmo tipo de comportamento que o obtido com o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g: DF mais baixo para as variações com mais banhos e ESR mais baixo para as variações com triton.

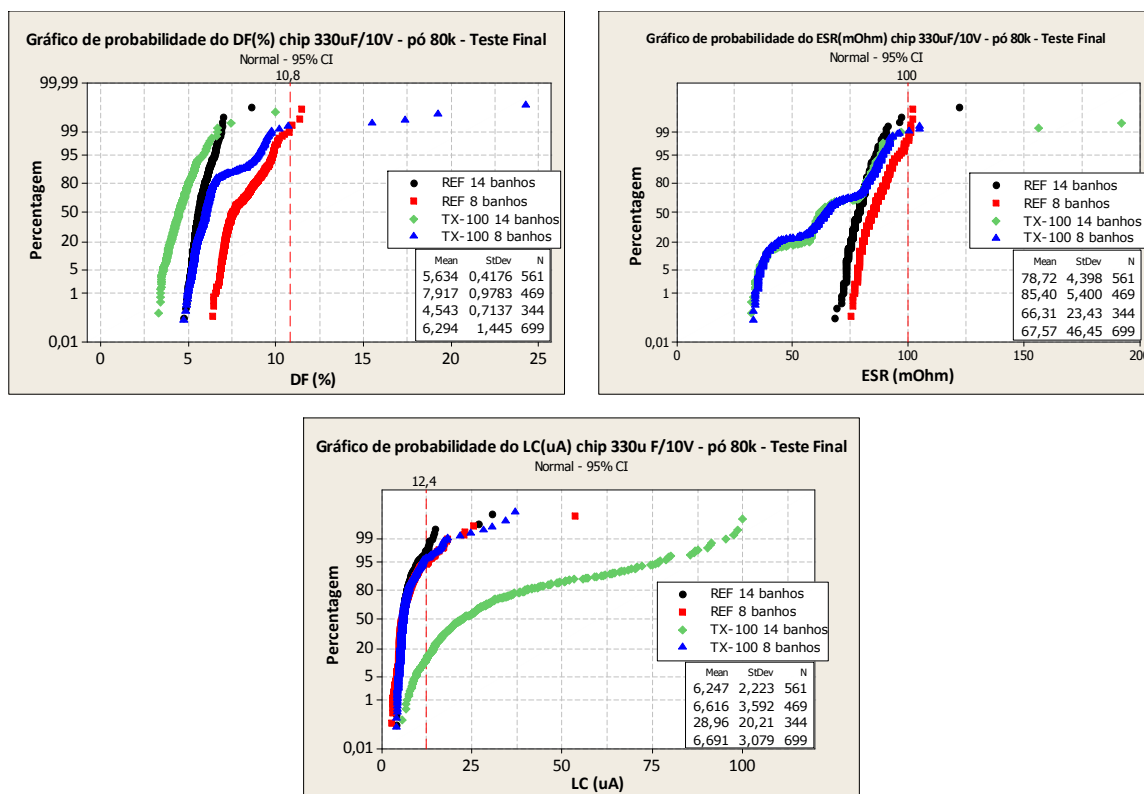


Figura 7.85 Parâmetros elétricos do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, medidos após o seu envelhecimento.

Todas as séries apresentam medidas muito semelhantes de LC, com exceção da variação que realizou 14 banhos, com o triton adicionado ao nitrato de manganês. Esta condição apresenta uma distribuição com valores muito elevados, ultrapassando, em média, o limite considerado para esta família de condensadores. Têm uma percentagem de falhas superior a 20%, que pode estar relacionada com outros fatores, como, por exemplo, a formação da camada mais externa.

Pelos gráficos da figura 7.82, verificamos que não há melhoria da cobertura acima do 8º banho. Pode haver um depósito de material à superfície do ânodo, que vai influenciar a formação das restantes camadas, condicionando os parâmetros elétricos.

Os resultados deste DOE foram bastante promissores, considerando que foi o primeiro teste em ambiente industrial, numa máquina não otimizada para a utilização de um surfactante, nem para a produção deste tipo de condensadores.

Apesar dos bons resultados, decidimos manter as experiências apenas com o triton X-100, “esquecendo” o triton X-405 (sem uma máquina para testes é difícil executar muitas variações, em simultâneo). Optámos por executar mais séries com o anti-espuma, que facilitaria a utilização do triton nas máquinas, por não ser necessário alterar o programa de controlo.

- Terceiro DOE – realizado nas máquinas de produção (TFP6)

Face aos resultados, decidimos efetuar mais um teste na TFP 6. Testámos famílias de condensadores (que normalmente apresentam problemas de impregnação), com diferentes condições de imersão.

Os condensadores estudados foram os seguintes:

- 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 150k CV/g
- 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 80k CV/g
- 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 80K CV/g
- 470 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 50k CV/g
- 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 50k CV/g
- 220 $\mu\text{F}/16\text{V}$, pó 40k CV/g
- 100 $\mu\text{F}/4\text{V}$, pó 200k CV/g – nesta série, usámos dois conjuntos de ânodos, com pré-formações diferentes: em ácido fosfórico e em glicol.

Definimos as seguintes variações:

- **Referência** - banhos em nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, a 40 °C.
- **TX100** - banhos com 0,05%, em volume, de triton X-100, no nitrato de manganês (densidade 1,2 g/cm³), a 40 °C.
- **AF** - banhos com 0,05%, em volume, de triton X-100 e 0,05% de anti-espuma, adicionados ao nitrato de manganês (1,2g/cm³), a 40 °C.
- **TA** - banhos com 0,05%, em volume de triton X-100 e nitrato de manganês (1,2 g/cm³), à temperatura ambiente (temperatura a que se realizaram as imersões em laboratório), que no interior da fábrica pode rondar 30/35°C.

As famílias de ânodos realizaram todas as variações, com exceção do 100 $\mu\text{F}/4\text{V}$ com pó de 200k CV/g, com pré-formação a glicol, que só fez a referência e a variação com triton e o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ com pó de 150k CV/g, onde utilizámos apenas a referência e a variação com o anti-espuma, porque tínhamos poucos ânodos e queríamos ver como se comportavam na presença do anti-espuma.

Os ânodos com pó de 150k e 200k CV/g fizeram 16 banhos em todas as variações. Nas restantes famílias, apenas a referência executou os 14 banhos da receita normal de TFP. As outras variações foram submetidas a 8 banhos. Todos os ânodos foram processados, na íntegra, na máquina de produção (imersões e pirólises).

Na tabela 7.37, apresentamos as medidas de cobertura e dos parâmetros elétricos (DF, ESR e LC).

Em geral, obtivemos boa cobertura com o triton X-100, com menos banhos que a referência. As imersões à temperatura ambiente não melhoram a impregnação. A baixa temperatura, o nitrato fica mais denso e tem maior dificuldade em penetrar nos poros mais internos. A utilização do anti-espuma parece prejudicar, um pouco, o funcionamento dos condensadores, embora consiga uma cobertura mais elevada. Os resíduos no ânodo são prejudiciais.

Tabela 7.37 Cobertura, DF, ESR e LC dos condensadores produzidos no 3ºDOE, com triton X-100, na TFP6. Valores medidos após a formação das camadas de contacto, antes do encapsulamento.

| | | Cobertura (%) | DF (%) | ESR (mOhm) | LC (µA) |
|--|-------|---------------|--------|------------|---------|
| 150µF/10V, pó 150k CV/g | Ref | 94,52 | 4,98 | 143,0 | 1,68 |
| | AF | 95,49 | 6,17 | 164,0 | 1,67 |
| 150 µF/10V, pó 80k CV/g | Ref | 97,38 | 6,60 | 159,0 | 2,44 |
| | TX100 | 97,12 | 6,36 | 137,0 | 3,45 |
| | AF | 96,76 | 7,46 | 173,0 | 2,22 |
| | TA | 96,70 | 6,74 | 145,0 | 2,77 |
| 330 µF/10V, pó 80k CV/g | Ref | 96,14 | 8,81 | 122,0 | 14,31 |
| | TX100 | 95,19 | 12,78 | 89,0 | 19,91 |
| | AF | 94,77 | 14,33 | 106,0 | 10,85 |
| | TA | 92,81 | 12,73 | 99,0 | 12,17 |
| 470µF/10V, pó 50k CV/g | Ref | 94,02 | 6,14 | 54,0 | 7,29 |
| | TX100 | 92,97 | 8,40 | 78,0 | 6,74 |
| | AF | 91,3 | 13,69 | 191,0 | 7,17 |
| | TA | 90,81 | 6,64 | 49,0 | 6,60 |
| 330µF/10V, pó 50k CV/g | Ref | 94,38 | 9,37 | 187,0 | 2,95 |
| | TX100 | 92,24 | 8,49 | 85,5 | 2,13 |
| | AF | 95,64 | 5,25 | 68,6 | 2,58 |
| | TA | 95,28 | 4,25 | 81,5 | 2,67 |
| 220µF/16V, pó 40k CV/g | Ref | 92,53 | 5,80 | 103,0 | 3,87 |
| | TX100 | 95,36 | 5,80 | 108,0 | 4,36 |
| | AF | 94,83 | 6,20 | 123,0 | 6,88 |
| | TA | 94,57 | 7,10 | 196,0 | 6,98 |
| 100µF/4V, pó 200k CV/g ácido Fosfórico | Ref | 76,05 | 15,00 | 504,0 | 1,78 |
| | TX100 | 80,89 | 10,68 | 842,0 | 2,81 |
| | AF | 79,00 | 12,00 | 487,0 | 1,98 |
| | TA | 82,84 | 10,24 | 912,0 | 2,16 |
| 100µF/4V, pó 200k CV/g, glicol | Ref | 73,71 | 15,00 | 528,0 | 1,35 |
| | TX100 | 77,91 | 10,60 | 973,0 | 0,856 |

O valor de ESR é mais elevado e pode ser causado pela presença de resíduos ou por a máquina não estar otimizada para estes ânodos.

Com pó de 200k CV/g, os ânodos apresentam uma cobertura muito deficiente, que já era expectável. Não realizámos mais testes com estes ânodos, mas seria interessante testar banhos com nitrato de manganês, com densidade inferior a 1,2 g/cm³.

Na figura 7.86, mostramos os valores de cobertura e fotografias dos condensadores, em corte, após a sequência de imersão da camada mais interna de dióxido de manganês, para as diferentes variações.

Com o 50 µF/10V, produzido com pó de 150k CV/g, apenas temos as fotografias da superfície pois, como o condensador é muito fino, não conseguimos ter a perceção da variação da cor do dielétrico, como nos restantes ânodos.

Vemos uma grande variação na cor do interior dos ânodos. Em praticamente todos, é perceptível um “anel”, com cor diferente no interior dos ânodos, indicando que a cobertura do dielétrico com dióxido de manganês não é completa, pois ainda têm a cor do dielétrico. No interior existe uma menor quantidade de dióxido de manganês.












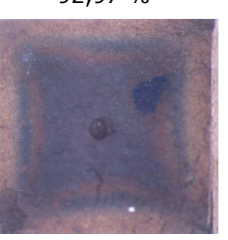
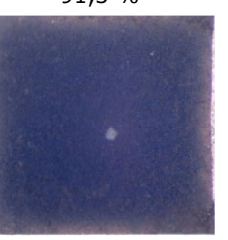
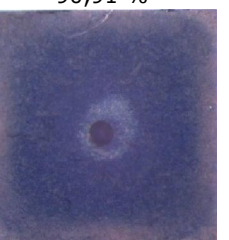
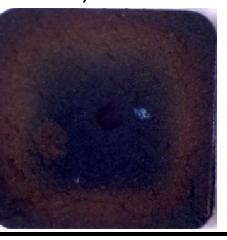
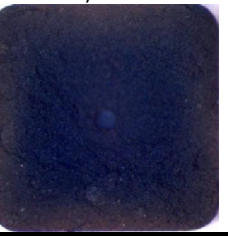


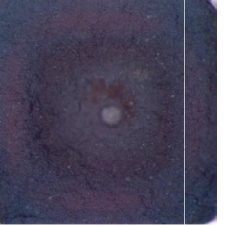
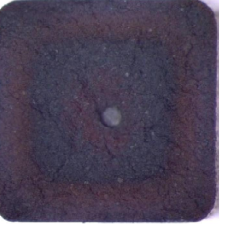
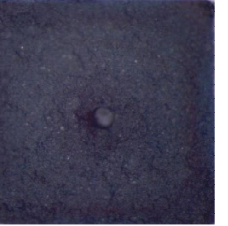

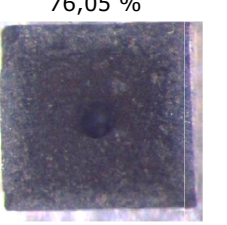
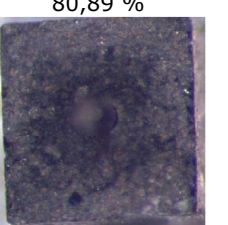
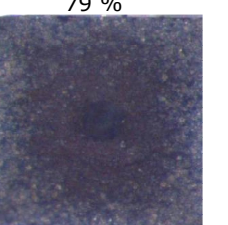
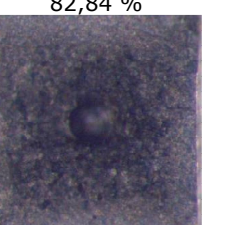
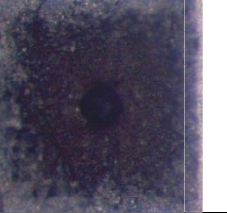
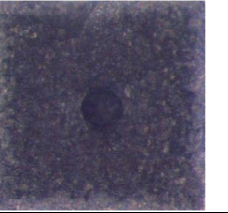
| | Referência | TX100 | AF | TA |
|--|--|--|---|--|
| 150 μ F/10V, pó 150k CV/g | 94,52 %  | - | 95,49 %  | - |
| 150 μ F/10V, pó 80k CV/g | 97,38 %  | 97,12 %  | 96,76 %  | 96,70 %  |
| 330 μ F/10V, pó 80k CV/g | 96,14 %  | 95,19 %  | 94,77 %  | 92,81 %  |
| 470 μ F/10V pó 50k CV/g | 94,02 %  | 92,97 %  | 91,3 %  | 90,91 %  |
| 330 μ F/10V pó 50k CV/g | 94,38 %  | 92,24 %  | 95,64 %  | 95,28 %  |
| 220 μ F/16V pó 40k, CV/g | 92,53 %  | 95,36 %  | 94,83 %  | 94,57 %  |
| 100 μ F/4V, pó 200k ácido fosfórico | 76,05 %  | 80,89 %  | 79 %  | 82,84 %  |
| 100 μ F/4V, pó 200k glicol | 73,71 %  | 77,91 %  | - | - |

Figura 7.86 Fotografias em corte dos condensadores após a sequência de imersão das diferentes variações do 3ºDOE com triton X-100, na TFP6, e respectivos valores de cobertura.

Nas figuras a seguir (7.87 a 7.94) mostramos as imagens em corte, obtidas por SEM, dos condensadores produzidos no 3ºDOE com triton, na TFP6.

No 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 150k CV/g (figura 7.87), observamos que a cobertura com dióxido de manganês é muito semelhante nos dois casos e o anti-espuma não aparenta ter deixado resíduos (como já referimos anteriormente, este só fez duas variações, a referência e com anti-espuma). Estas imagens permitem-nos afirmar que obtivemos ânodos com uma boa cobertura de dióxido de manganês.

150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 150k CV/g

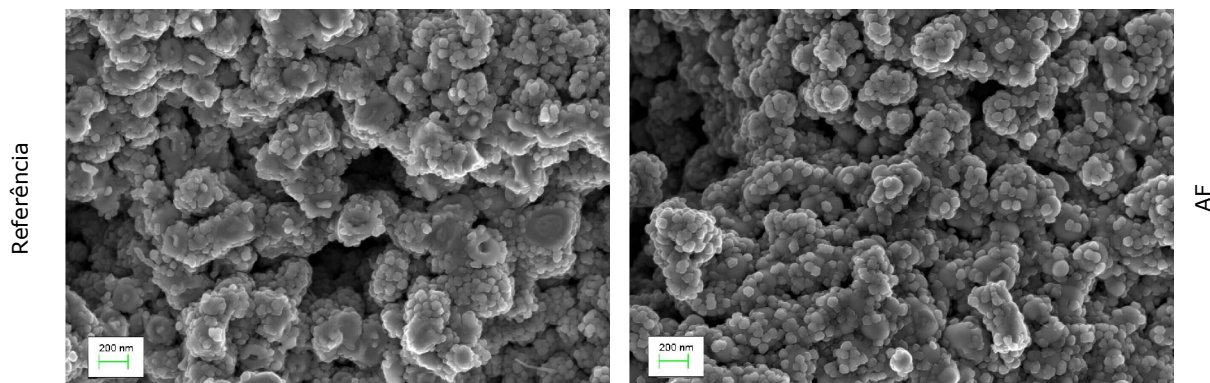


Figura 7.87 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 150k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton x-100, na TFP6.

O 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80K (figura 7.88) apresenta ótimos resultados para qualquer das variações. O dielétrico encontra-se completamente coberto pela camada semicondutora. Salientamos que as variações com triton têm menos banhos que a referência e que continuam a apresentar boa cobertura.

150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó 80k CV/g

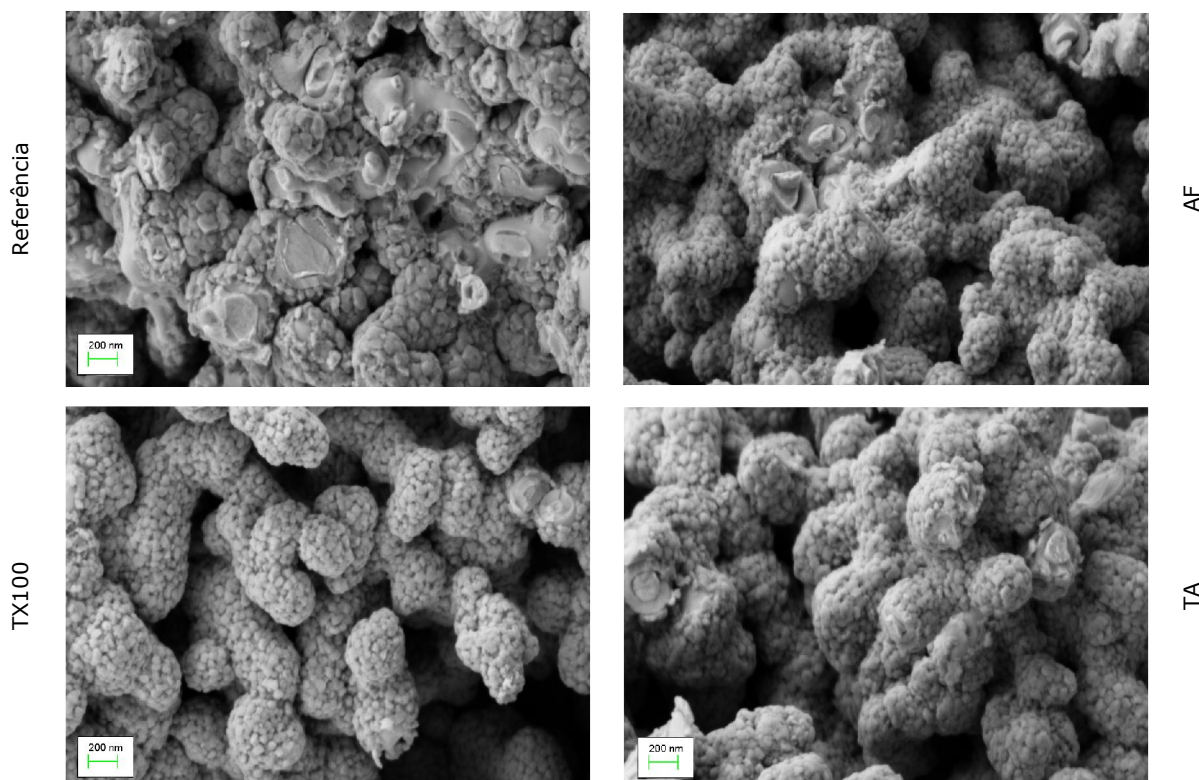


Figura 7.88 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton x-100, na TFP6.

O V 330uF/10 (figura 7.89), com pó de 80k CV/g, aparenta ter uma cobertura com dióxido de manganês semelhante para qualquer uma das variações com triton X-100. Sabemos que a referência tem mais 6 banhos que as restantes variações.

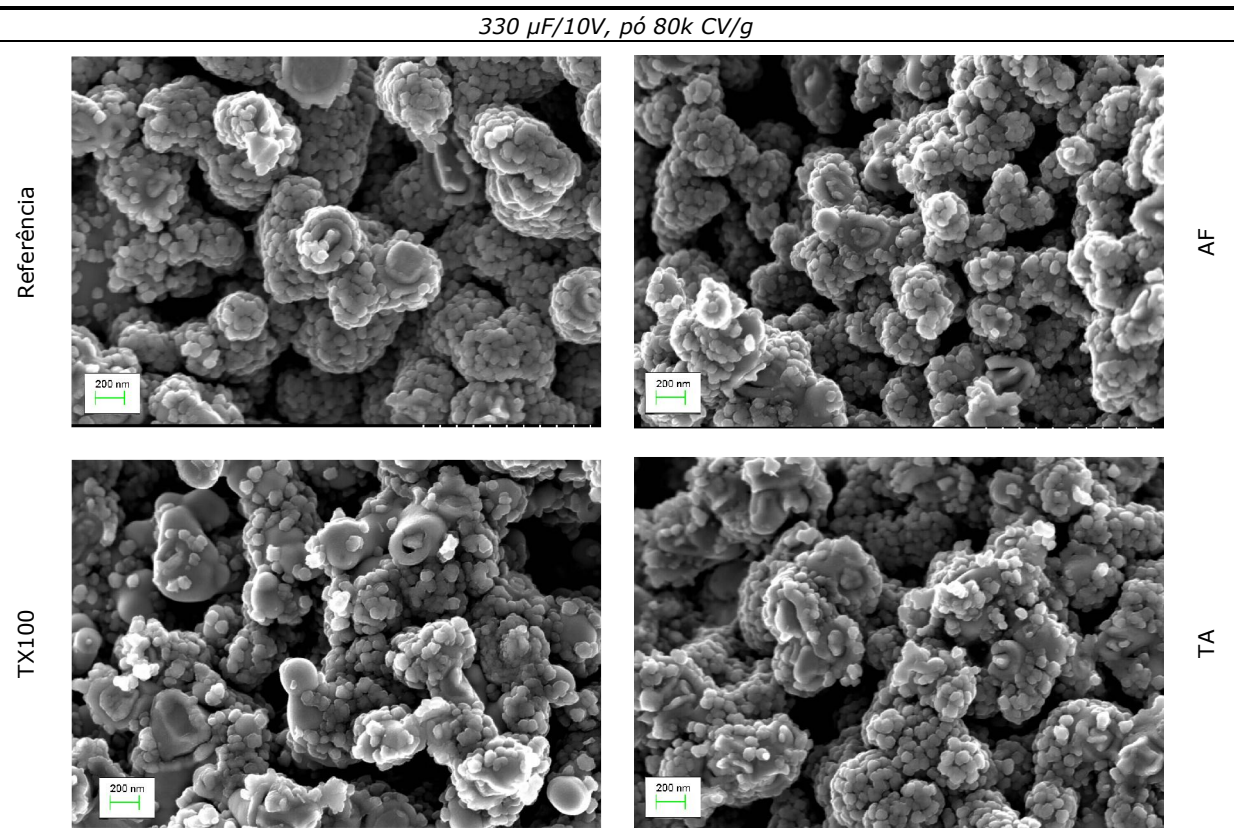
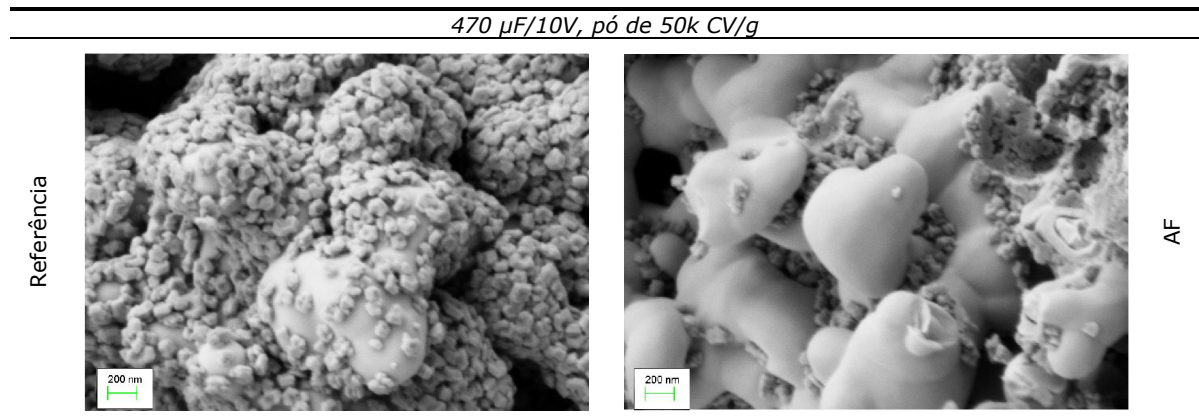
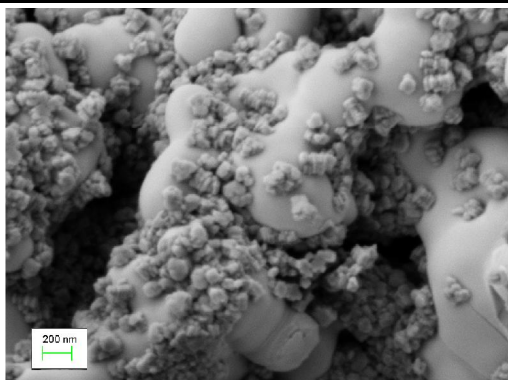


Figura 7.89 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 330 μ F/10V, com pó de 80k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6.

Com o 470 uF/10V, pó de 50k CV/g (figura 7.90), temos uma melhor cobertura para a referência. As restantes variações com triton apresentam uma cobertura muito deficiente, com áreas de dielétrico por cobrir. Estas imagens estão de acordo com os valores de cobertura medidos para cada uma das variações desta série.



TX100



TA

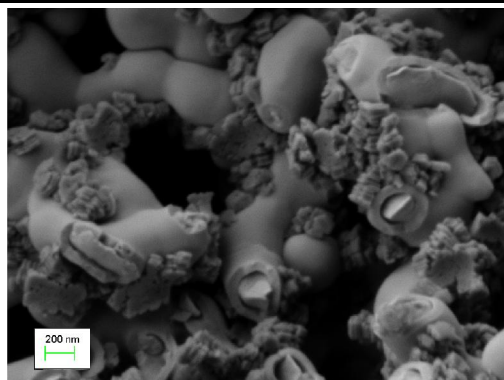
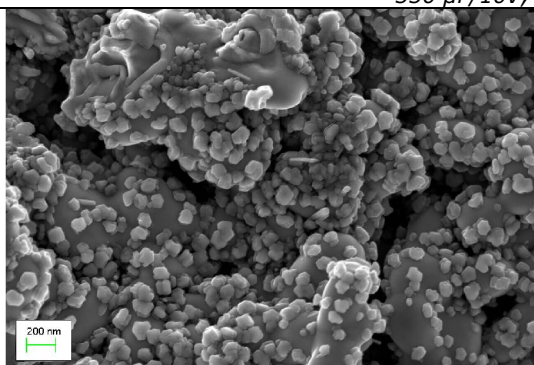


Figura 7.90 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 470 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6.

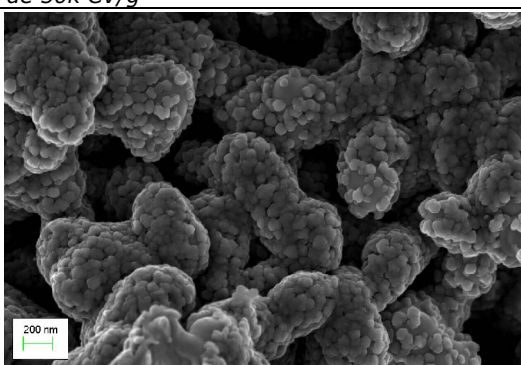
No 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g (figura 7.91), vemos que com triton X-100, a 40 °C, temos uma cobertura muito deficiente, o que está em consonância com os valores obtidos. Por sua vez, com o anti-espuma, aparenta ter o dielétrico com uma cobertura muito boa.

330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, pó de 50k CV/g

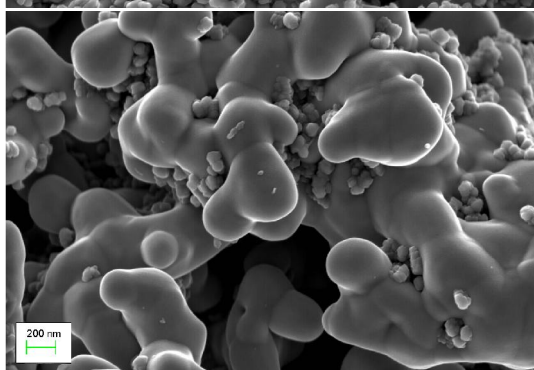
Referência



AF



TX100



TA

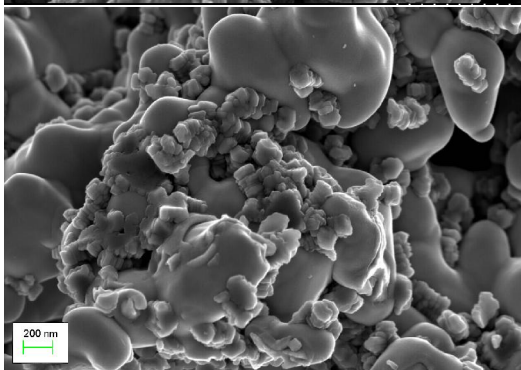


Figura 7.91 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g, produzidos no 3ºDOE com triton x-100, na TFP6.

Com o 220 $\mu\text{F}/16\text{V}$, com pó de 40k CV/g (figura 7.92), a cobertura com dióxido de manganês é ainda um pouco deficiente. Muita superfície está por cobrir, mesmo com a referência que tem a totalidade dos banhos em nitrato de manganês.

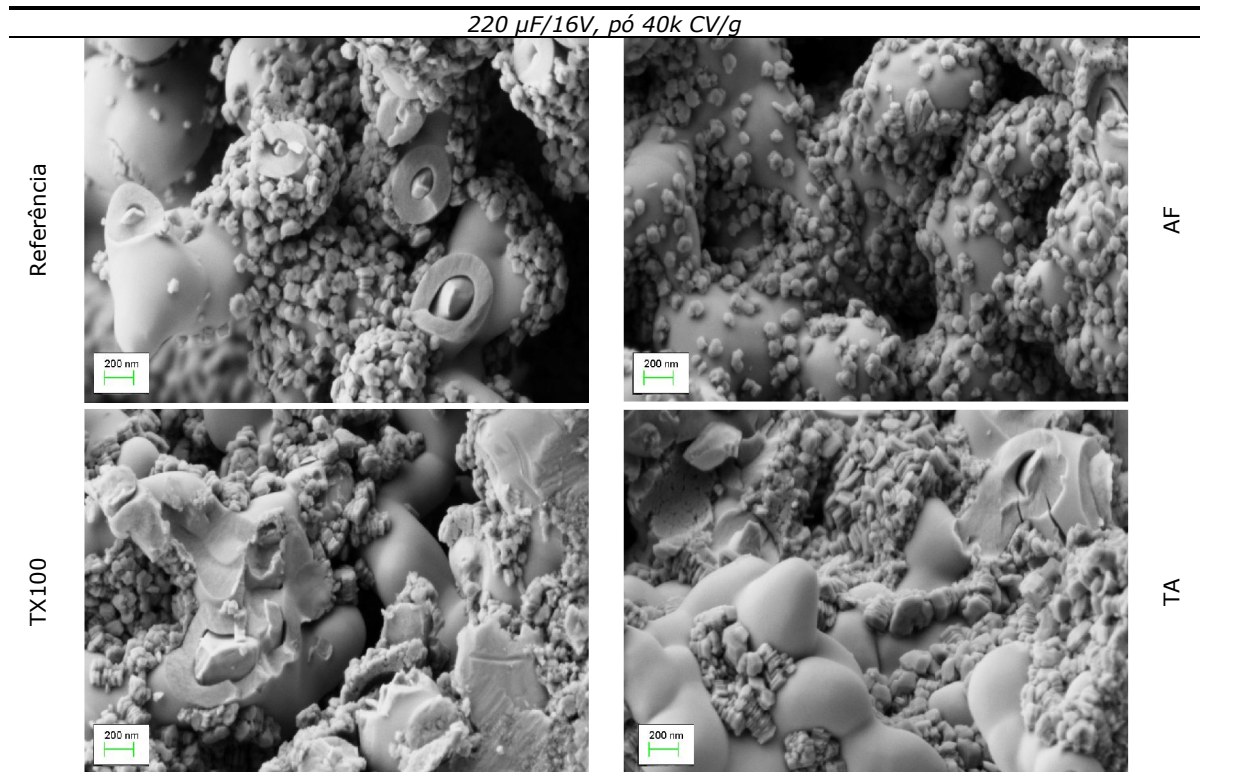


Figura 7.92 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 220 μ F/16V, com pó de 40k CV/g, produzidos no 3^oDOE com triton X-100, na TFP6.

Em relação ao 100 μ F/4V, com pré-formação em ácido fosfórico (figura 7.93), o tamanho do grão do tântalo é muito pequeno, quase se confundindo com os pequenos cristais de dióxido de manganês. Percebemos que a cobertura com o semiconductor é deficiente, o que está de acordo com os valores baixos de cobertura obtidos.

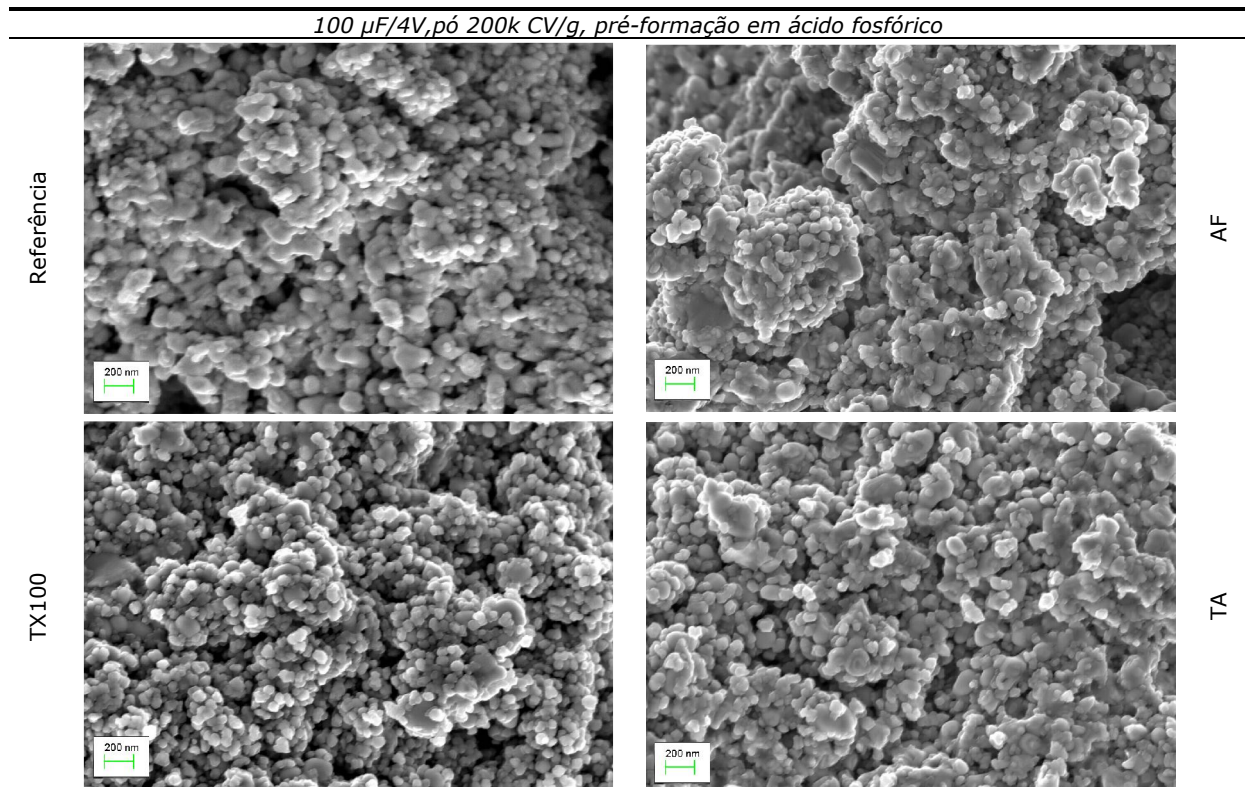


Figura 7.93 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 100 μ F/4V, com pó de 200k CV/g e pré-formação em ácido fosfórico, produzidos no 3^oDOE com triton X-100, na TFP6.

No 100 $\mu\text{F}/4\text{V}$, com pó de 200k CV/g (figura 7.94) e pré-formação em glicol, é muito evidente a falta de cobertura em muita superfície do dielétrico.

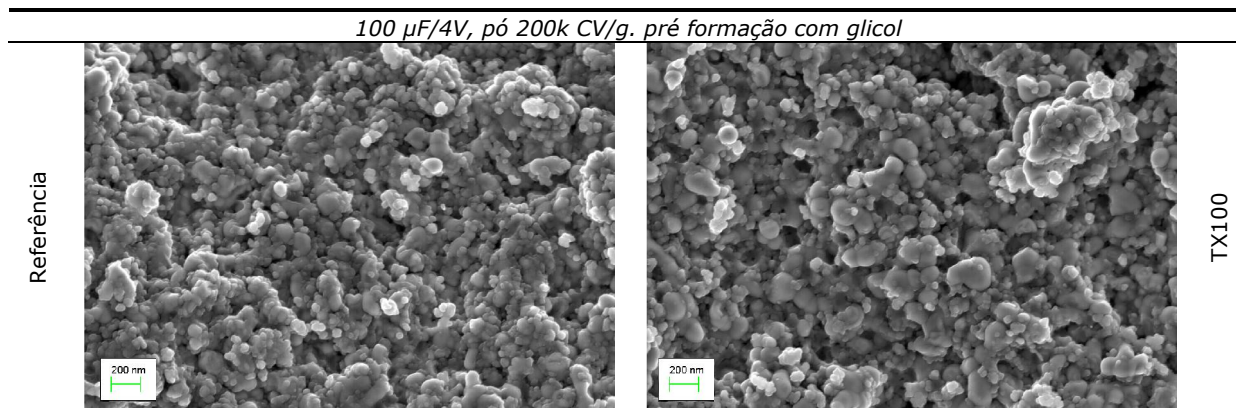


Figura 7.94 Imagens em corte, obtidas por SEM, do 100 $\mu\text{F}/4\text{V}$, com pó de 200k CV/g e pré-formação em glicol, produzidos no 3ºDOE com triton X-100, na TFP6.

Foi o primeiro teste realizado com este tipo de pó e muito trabalho havia ainda a fazer. Atualmente, a Kemet em Évora não está interessada em introduzir este pó na sua linha de produção.

Produzimos neste DOE condensadores em quantidade suficiente para fazer a sua avaliação em teste final, após o seu envelhecimento. Nos gráficos das figuras seguintes apresentamos os resultados que obtivemos.

Os valores do teste final (figura 7.95), para o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 150k CV/g, mostram que em geral, os valores médios são mais baixos para a referência. O DF e LC, das variações, estão dentro do limite.

Cerca de 15% dos condensadores falharam por ESR. Estas falhas podem ser causadas pela presença de restos de anti-espuma.

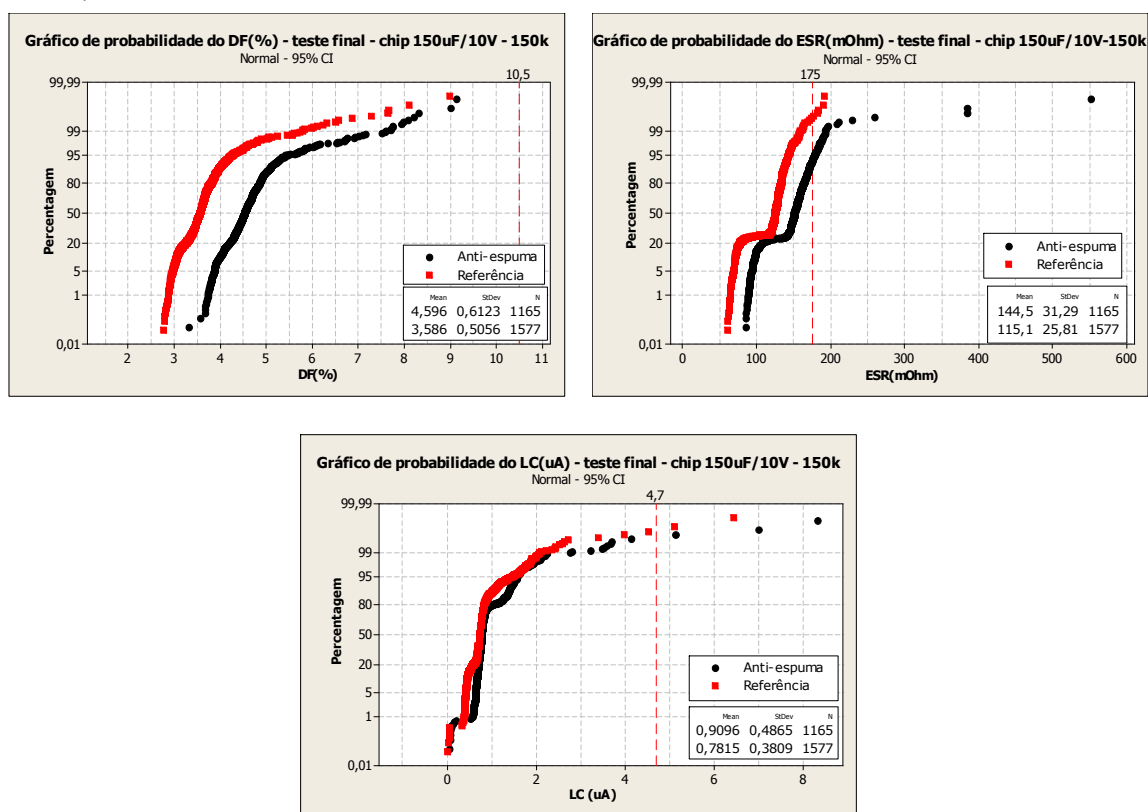


Figura 7.95 Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 150K. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento.

O teste final do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g (figura 7.96) mostra-nos que a variação com triton X-100, a 40°C, apresenta valores médios mais baixos de LC e ESR.

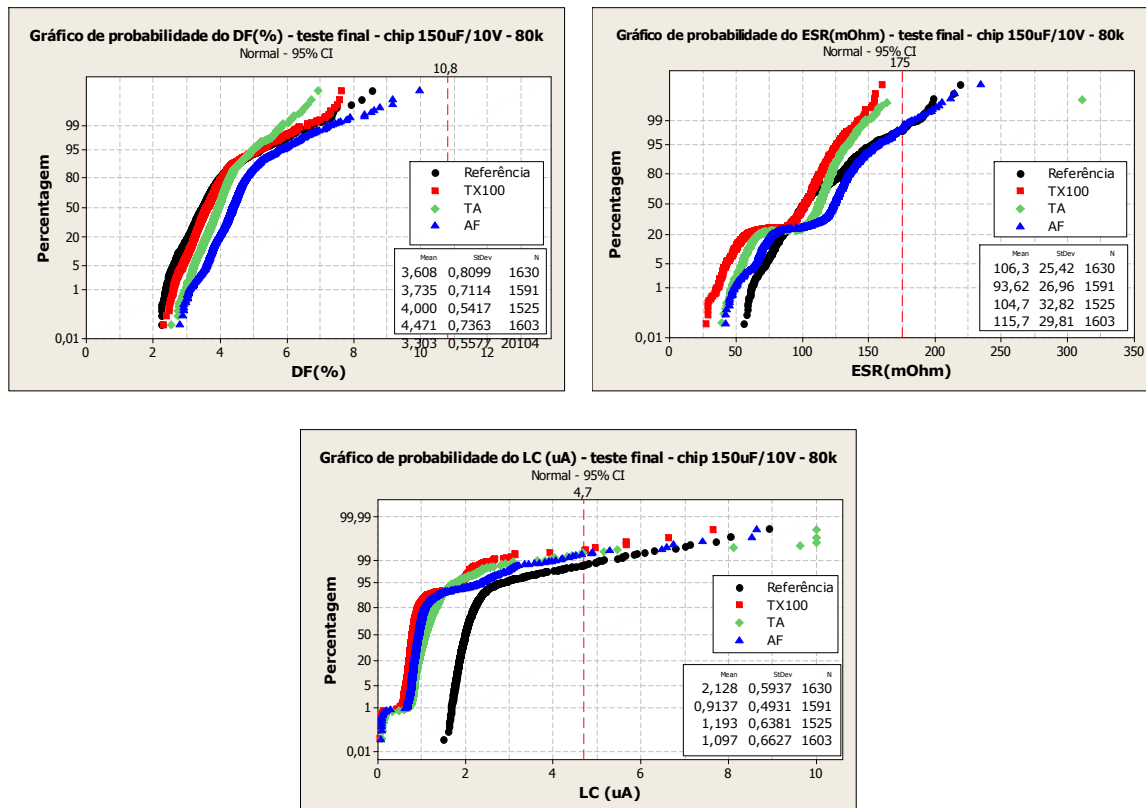


Figura 7.96 Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento.

O DF é muito similar ao da referência. A elevada LC da referência é devida a esta conter um maior número de pirólises, que causam mais danos ao dielétrico.

Há vantagem na adição do surfactante (triton X-100), porque efetuamos menos banhos e reduzimos para metade o tempo de formação da camada catódica, obtendo resultados elétricos similares ou melhores.

O 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, apresentou uma elevada percentagem de falhas com o teste final, não tendo sido possível medir os valores dos parâmetros elétricos.

No teste final do 470 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g (figura 7.97), constatámos que o pior resultado se verificou com a variação que utilizou o anti-espuma adicionado ao nitrato de manganês.

O melhor resultado foi obtido com o triton X-100. Embora esteja muito próximo dos da referência, não podemos esquecer que esta tem mais 6 banhos, sendo uma vantagem a redução de tempo de produção e de custos.

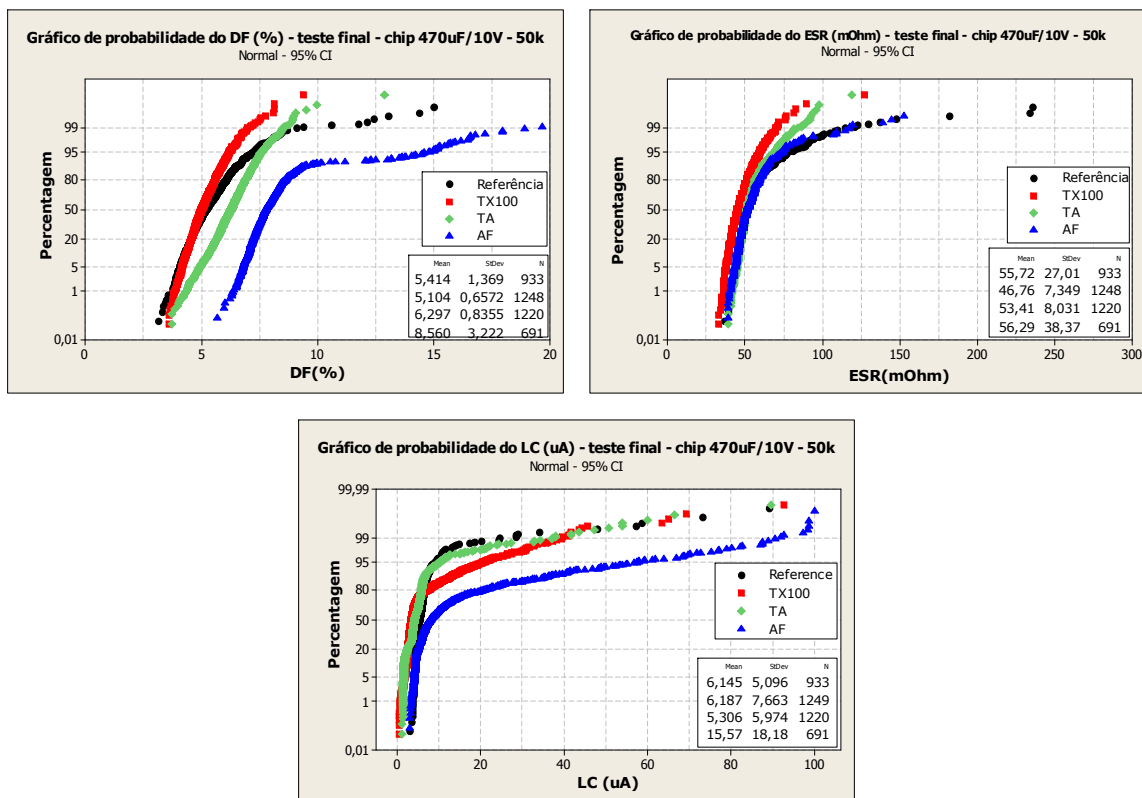


Figura 7.97 Gráficos do DF, ESR e LC dos condensadores 470µF/10V, com pó de 50k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento.

Na figura 7.98, está representado o teste final do 330 µF/10V, com pó de 50k CV/g. Os valores de DF e LC são todos muito próximos, para qualquer uma das variações.

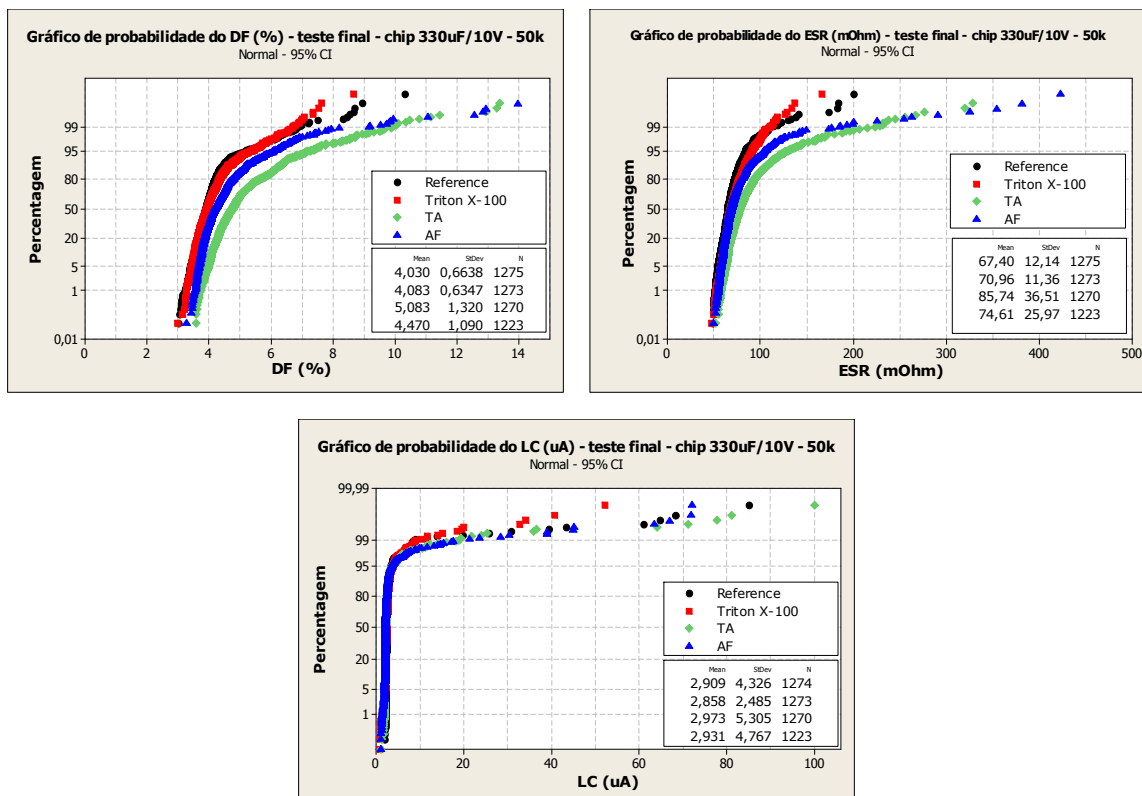


Figura 7.98 Gráficos do DF, ESR e LC do 330 µF/10V, com pó de 50k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento.

O melhor ESR foi o da variação que utilizou o triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês. Este valor de ESR pode estar relacionado com o menor número das camadas internas de dióxido de manganês, reduzindo a resistência associada a cada camada.

Com o 220 $\mu\text{F}/16\text{V}$, com pó de 40k CV/g (figura 7.99), os resultados com o triton foram bons, com valores médios mais baixos e menos banhos do que a referência.

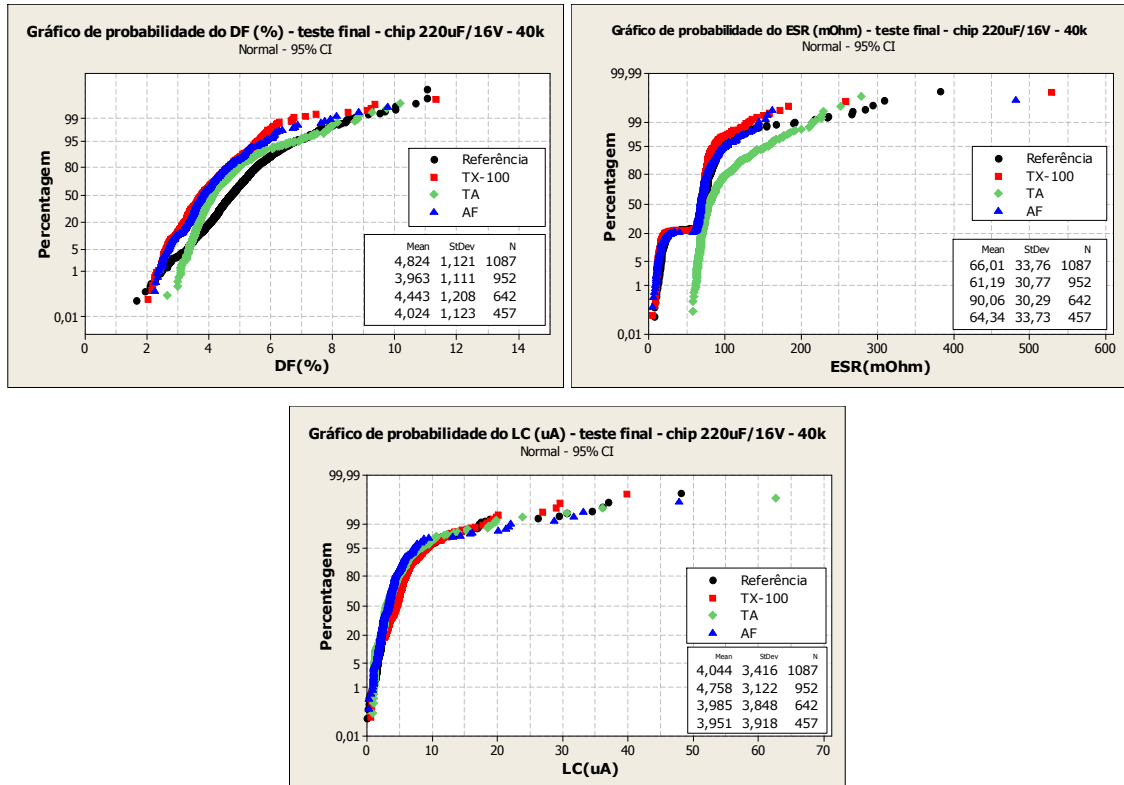


Figura 7.99 Gráficos do DF, ESR e LC do 220 $\mu\text{F}/16\text{V}$, com pó de 40k CV/g. Valores do teste final, medidos após o envelhecimento.

Este teste na TFP6 foi positivo. Com a utilização do triton X-100, reduzimos o número de banhos dos condensadores produzidos com pó de CV inferior a 80k CV/g, sendo possível passá-los apenas uma vez pelas máquinas de formação da camada catódica, encurtando o processo.

Com pó de 150k CV/g, também obtivemos uma boa cobertura, embora os condensadores passassem duas vezes na máquina. É necessário otimizar a receita para formação da camada catódica (banhos internos e externos).

Em relação aos produzidos com pó de 200k CV/g, ainda muito trabalho há a fazer mas, as prioridades da fábrica em Évora, não incluem os condensadores de pó de CV tão elevado. Por esta razão, nos DOEs seguintes já não utilizámos pó de CV superior a 80k CV/g.

- Quarto DOE – Realizado nas máquinas de produção (TFP9)

Face aos resultados, principalmente do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, programámos mais um teste nas máquinas de produção.

Como já referimos, a TFP 6 era uma máquina que não estava em pleno funcionamento. Não realizava os banhos de mais elevada densidade para formar a camada mais externa do semicondutor. Por outro lado, os condensadores testados na produção normal passam noutra máquina. Cada condensador tem a receita de formação da camada catódica otimizada para determinada máquina.

Como o nosso interesse era estudar o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, que normalmente passa na TFP9, decidimos um novo teste nesta máquina. Os resultados com estes condensadores foram muito bons e há um grande interesse em reduzir o número de banhos em nitrato de manganês, minimizando custos de produção.

Uma série piloto é o início da implementação de uma alteração na linha de produção. Consiste em três lotes completos (aproximadamente 28800 ânodos, cada), que vão ser produzidos com a alteração que se quer introduzir na linha de produção.

Preparámos um novo teste, desta vez na TTFP9. Coletámos uma série de famílias de condensadores, uma vez que a máquina ia estar à nossa disposição durante dois dias. Fizemos duas séries piloto, com os 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ e 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g.

As famílias testadas foram:

- 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g – série piloto - 3 lotes completos, cada lote com 28800 peças;
- 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g – série piloto - 3 lotes completos, cada lote com 28800 peças;
- 10 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 10 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 15 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 22 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 22 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 220 $\mu\text{F}/6\text{V}$, com pó de 50k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 47 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g - 3600 peças para cada variação;
- 100 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g - 3600 peças para cada variação;

As séries piloto foram sujeitas apenas à variação com triton X-100, num total de 8 banhos. Os outros ânodos realizaram a referência, com um total de 14 banhos, e a variação com triton, com um total de 8 banhos. Todas as imersões foram efetuadas na máquina.

Formadas as camadas de contacto, retirámos barras para medir a cobertura e os parâmetros elétricos, antes do encapsulamento. Os resultados estão registados na tabela 7.38.

As séries piloto do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, têm muito boa cobertura e bons parâmetros elétricos. No 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, a cobertura não é tão boa como desejávamos, embora sejam os valores médios para este tipo de condensador. Os parâmetros elétricos são relativamente baixos, quando comparados com os limites.

Nos restantes ânodos, os resultados de cobertura e parâmetros elétricos, com a variação triton X-100, estão muito próximo dos da referência (esta tem mais 6 banhos). Há algumas exceções que não correram tão bem, como o 22 $\mu\text{F}/6\text{V}$ e 220 $\mu\text{F}/6\text{V}$. A variação com triton X-100 apresenta uma cobertura muito inferior à obtida com a referência.

Tabela 7.38 Cobertura e parâmetros elétricos dos vários ânodos testados com triton X-100 na TFP 9, após a formação das camadas de contacto.

| | Cobertura (%) | DF (%) | ESR (mΩ) | LC (μA) |
|--------------------------------|---------------|--------|----------|---------|
| 150 μF/10V Pó 80k CV/g | | | | |
| 1º Lote | 95,40 | 4,25 | 90 | 2,15 |
| 2º Lote | 95,37 | 4,25 | 101 | 1,77 |
| 3º Lote | 95,56 | 4,21 | 92 | 2,15 |
| Limites | 100,00 | 10,80 | 175 | 7,05 |
| 330 μF/10V Pó 80k CV/g | | | | |
| 1º Lote | 88,85 | 7,96 | 62 | 15,85 |
| 2º Lote | 87,13 | 7,55 | 66 | 15,94 |
| 3º Lote | 88,45 | 8,57 | 65 | 15,15 |
| Limites | 100,00 | 10,80 | 500 | 24,75 |
| 10 μF/6V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 97,10 | 2,58 | 1436 | 0,093 |
| TX100 | 92,99 | 2,64 | 1201 | 0,066 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 2600 | 0,480 |
| 10 μF/10V pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 95,94 | 2,91 | 2023 | 0,297 |
| TX100 | 97,49 | 2,65 | 1254 | 0,239 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 2250 | 0,800 |
| 15 μF/10V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 95,95 | 3,04 | 1441 | 0,485 |
| TX100 | 90,61 | 3,23 | 1056 | 0,400 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 1900 | 1,130 |
| 22 μF/6V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 96,28 | 4,31 | 1055 | 0,240 |
| TX100 | 85,95 | 4,98 | 1052 | 0,290 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 1900 | 1,030 |
| 22 μF/10V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 94,18 | 3,78 | 855 | 0,806 |
| TX100 | 91,04 | 3,31 | 656 | 0,774 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 1600 | 1,650 |
| 33 μF/10V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 95,31 | 3,43 | 483 | 1,024 |
| TX100 | 94,05 | 4,46 | 587 | 1,064 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 1500 | 2,470 |
| 220 μF/6V Pó 50k CV/g | | | | |
| Referência | 94,57 | 7,6 | 226 | 2,350 |
| TX100 | 88,56 | 11,7 | 325 | 2,390 |
| Limites | 100,00 | 9,0 | 900 | 10,390 |
| 33 μF/10V Pó 40k CV/g | | | | |
| Referência | 97,62 | 1,44 | 190 | 0,766 |
| TX100 | 96,81 | 1,62 | 201 | 0,885 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 520 | 1,880 |
| 47 μF/10V Pó 40k CV/g | | | | |
| Referência | 94,9 | 3,12 | 261 | 1,338 |
| TX100 | 94,74 | 3,24 | 265 | 1,365 |
| Limites | 100,00 | 5,40 | 600 | 3,030 |
| 100 μF/10V Pó 40 k CV/g | | | | |
| Referência | 96,2 | 2,77 | 102 | 1,629 |
| TX100 | 95,5 | 3,89 | 123 | 1,940 |
| Limites | 100,0 | 7,20 | 400 | 7,500 |

O teste final, para as séries piloto do 150 μF/10V, pó 80k CV/g (figura 7.100), é comparado com um lote de produção (os dados foram retirados do sistema que regista automaticamente os parâmetros medidos nas diferentes máquinas).

As medidas da série piloto, com a impregnação em nitrato de manganês e triton, foram positivos, face ao lote que foi escolhido ao acaso na produção. Os valores de DF e ESR são muito idênticos, enquanto os de LC são consideravelmente melhores, com as variações com triton, que apresentam apenas cerca de 1% de falhas por LC, enquanto a referência apresenta cerca de 7%. Esta redução pode ser devida ao menor número de pirólises.

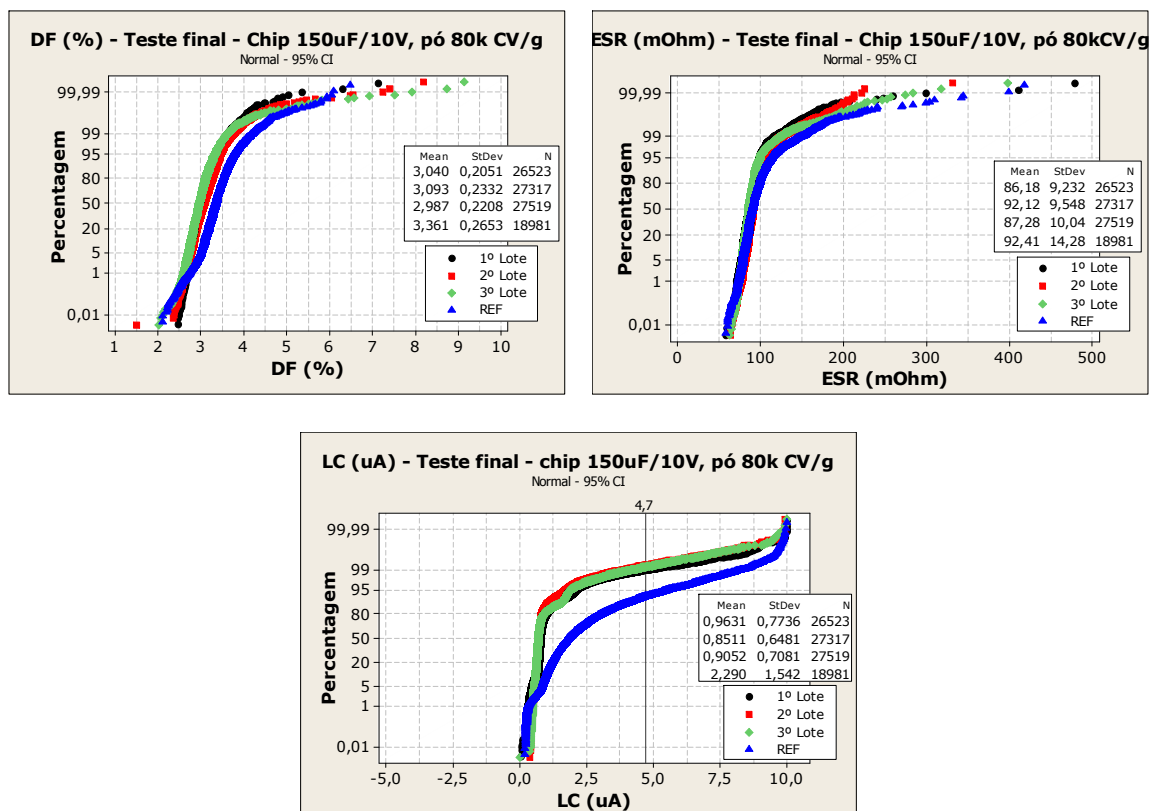
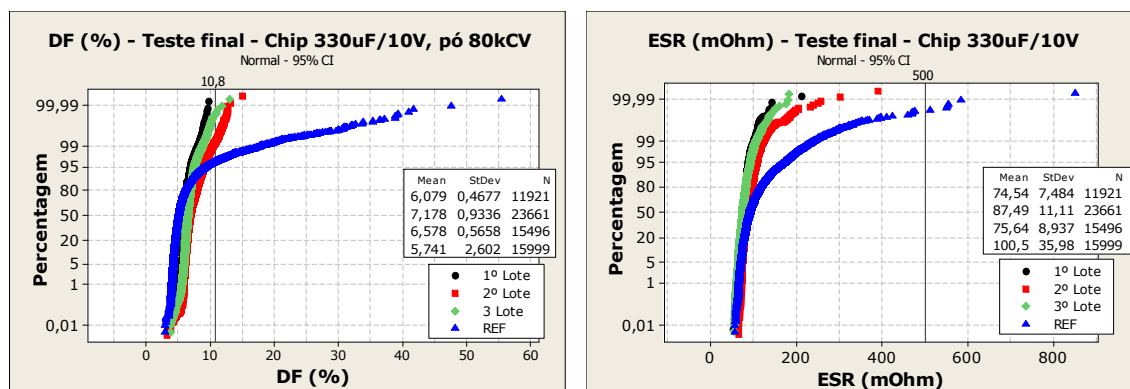


Figura 7.100 Parâmetros elétricos, obtidos no teste final da série piloto do 150µF/10V, pó de 80k CV/g.

A figura 7.101 mostra-nos os gráficos dos parâmetros elétricos medidos no teste final das séries piloto do 330 µF/10V, que são também comparados com um lote de produção escolhido aleatoriamente.

A média dos valores de DF da referência, é ligeiramente melhor, mas também apresenta uma maior percentagem de falhas quando comparada com os lotes que usaram triton. O ESR na série piloto é melhor do que na referência. O LC é muito idêntico, com ou sem triton.



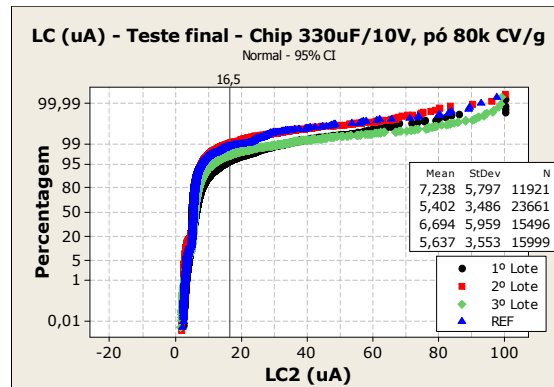


Figura 7.101 Parâmetros elétricos, obtidos no teste final da série piloto do chip 330 μ F/10V, com pó de 80k CV/g.

Nos gráficos da figura 7.102 registámos os parâmetros elétricos do 10 μ F/6V, com pó de 50k CV/g, medidos durante o teste final. A linha preta representa a referência e a vermelha a variação com triton X-100, que mostra valores ligeiramente melhores.

O lote com triton tem uma maior percentagem de falhas por DF, que está de acordo com a cobertura obtida (o DF está relacionado com a cobertura, sendo mais elevado nos condensadores com pior cobertura). A referência apresenta uma maior percentagem de falhas por LC, que está relacionada com o maior número de pirólises.

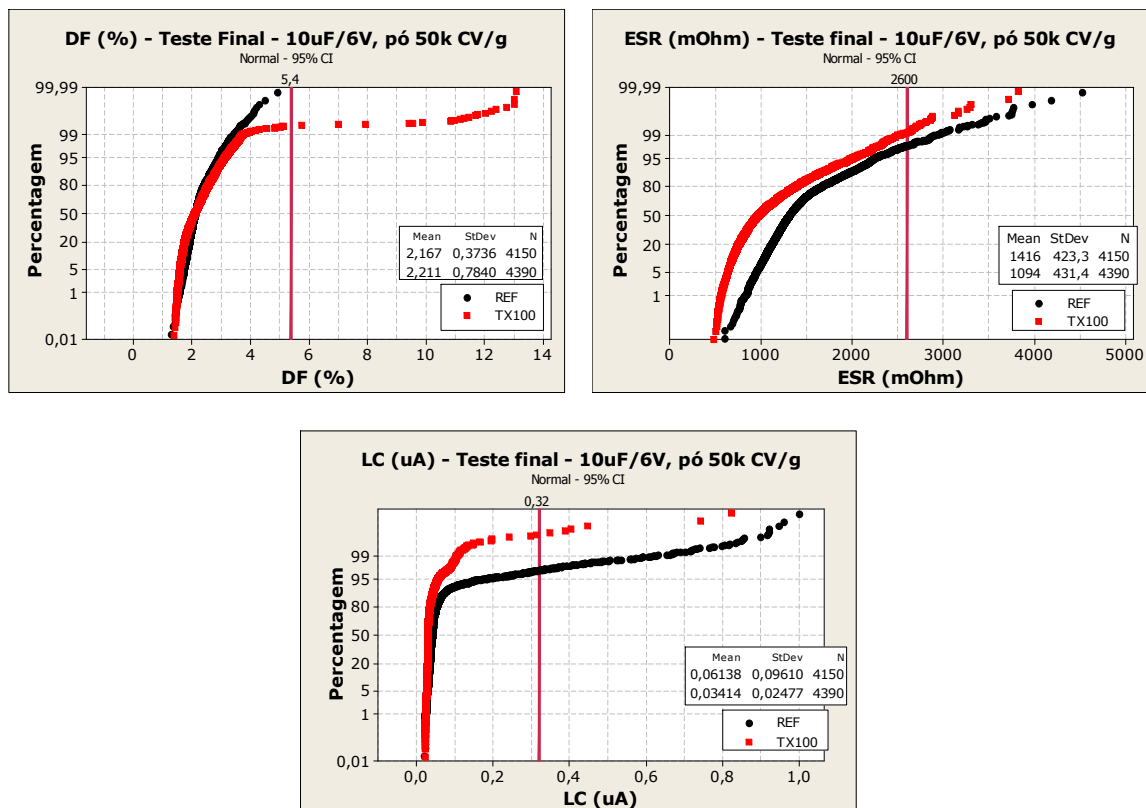


Figura 7.102 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final do 10 μ F/6V, com pó de 50k CV/g.

Os resultados do teste final do 10 μ F/10V, com pó de 50k CV/g, estão expressos na figura 7.103. Neste caso, o triton X-100 apresenta valores semelhantes aos da referência. Os ânodos produzidos com triton registam uma percentagem maior de falhas de DF, apesar de terem um valor de cobertura melhor.

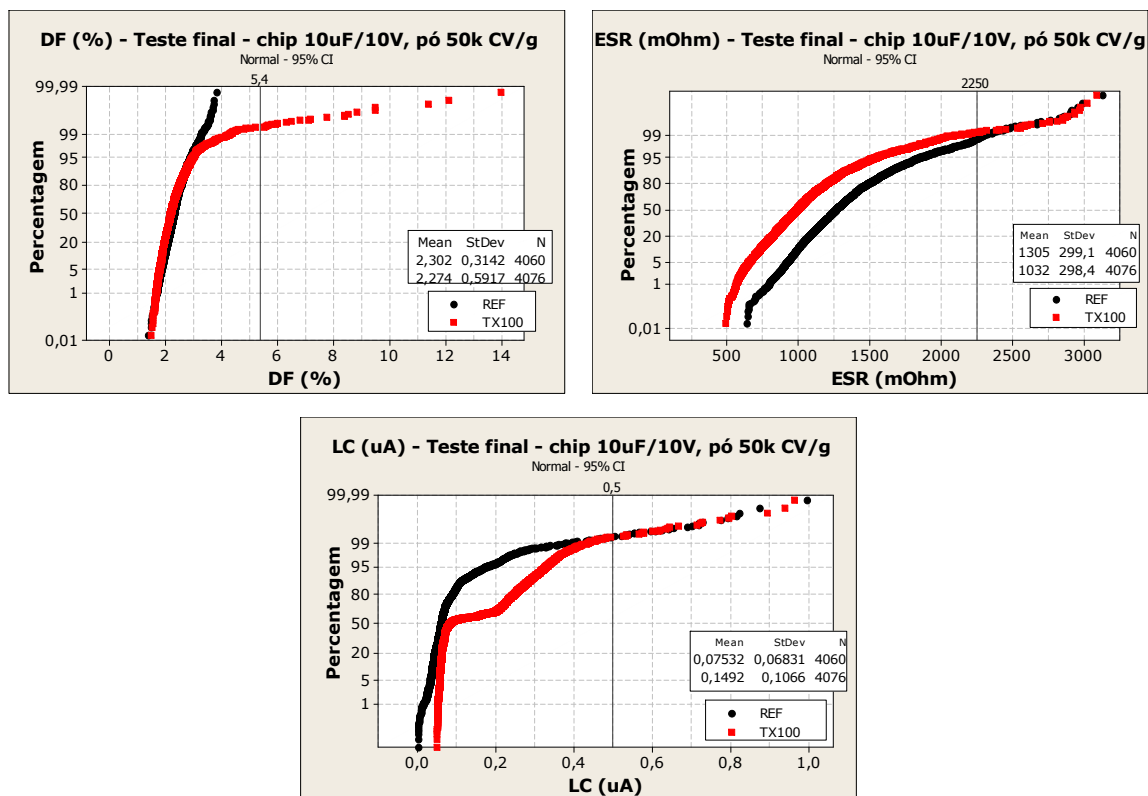


Figura 7.103 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do 10µF/10V, com pó de 50k CV/g.

Para o 15 µF/10V, com pó de 50k CV/g (figura 7.104), verificamos que com triton X-100, apresenta valores mais baixos de DF e de ESR. Os valores de LC são muito idênticos para as duas variações.

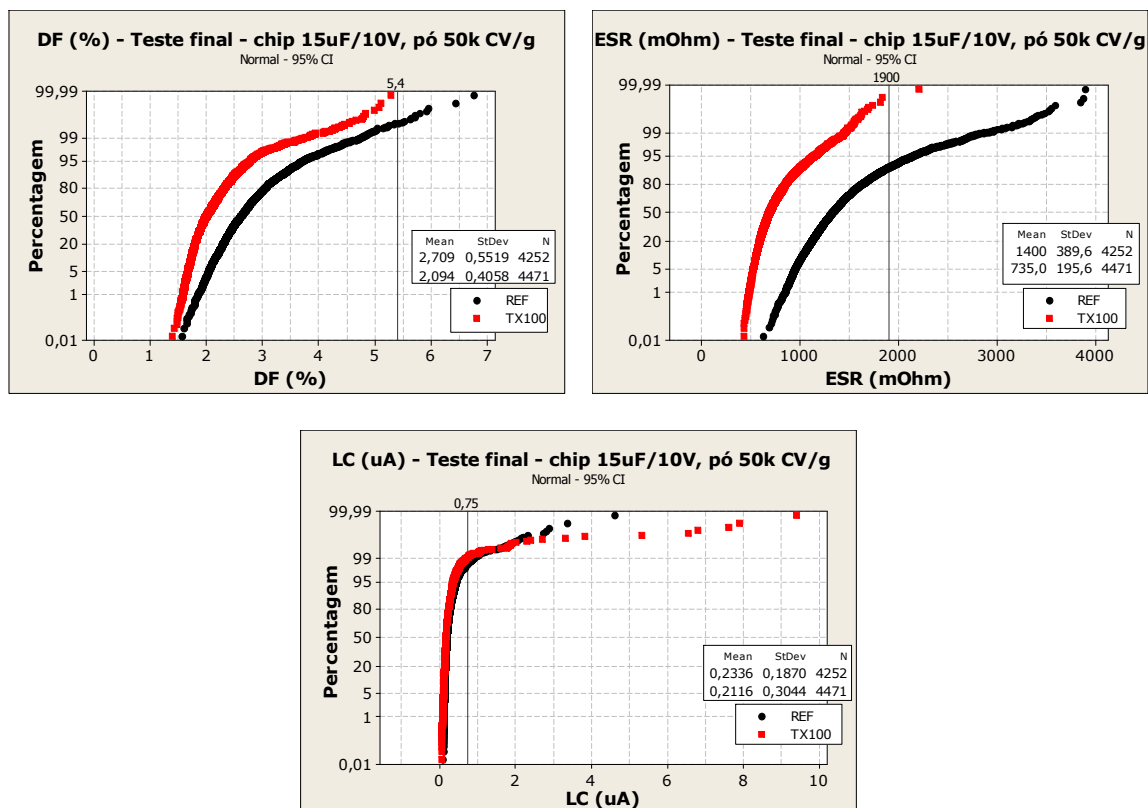


Figura 7.104 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do 15 µF/10V, com pó de 50k CV/g.

Seria expectável que a referência apresentasse um DF mais baixo, pois tem melhor cobertura. O ESR é mais baixo para a variação com triton, que pode ser causado pelo número mais reduzido de camadas internas de dióxido de manganês.

No 22 μ F/6V, com pó de 50k CV/g (figura 7.105), mais uma vez, os resultados com o triton X-100 são bons. Este ânodo apresenta valores de ESR mais baixos com o triton do que os da referência. Em relação ao DF e ao LC, os valores são muito semelhantes.

Estas conclusões não estão em consonância com os valores que registámos após a formação das camadas de contacto, pois tínhamos observado um valor de cobertura muito baixo. Era expectável que os resultados com triton X-100 não fossem muitos bons. Cerca de 5% dos condensadores apresentaram falhas nos parâmetros elétricos.

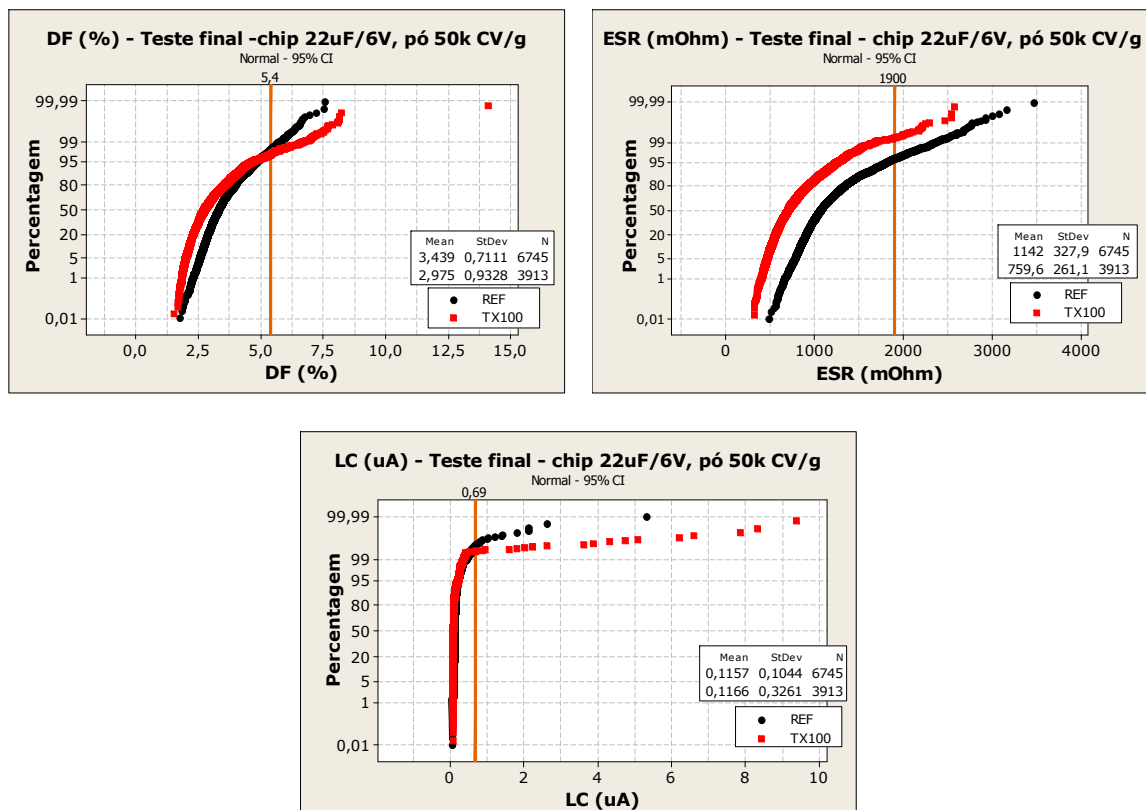


Figura 7.105 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do 22 μ F/6V, com pó de 50k CV/g.

Nos gráficos da figura 7.106 mostramos o teste final com o 33 μ F/10V, com pó 50k CV/g. Ambas as séries revelam um comportamento semelhante (a cobertura é muito aproximada). A variação com triton apresenta valores mais elevados de DF e ESR, apresentando menos falhas de LC, resultado do número mais reduzido de pirólises.

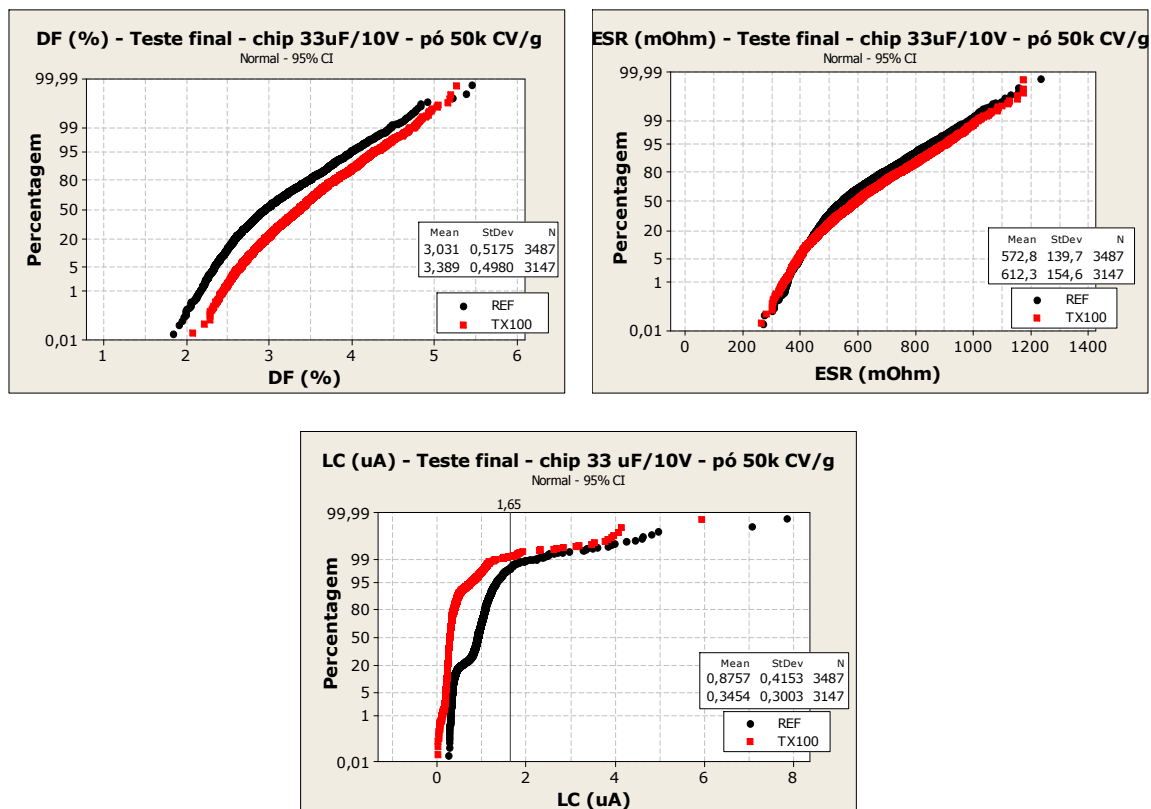


Figura 7.106 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do 33 µF/10V, com pó de 50k CV/g.

Pelos gráficos dos parâmetros elétricos do 220 µF/6V, com pó de 50k CV/g (figura 7.107), podemos afirmar que os testes com este ânodo não correram muito bem pois, quer a referência, quer a variação com triton, apresentam valores muito elevados de DF.

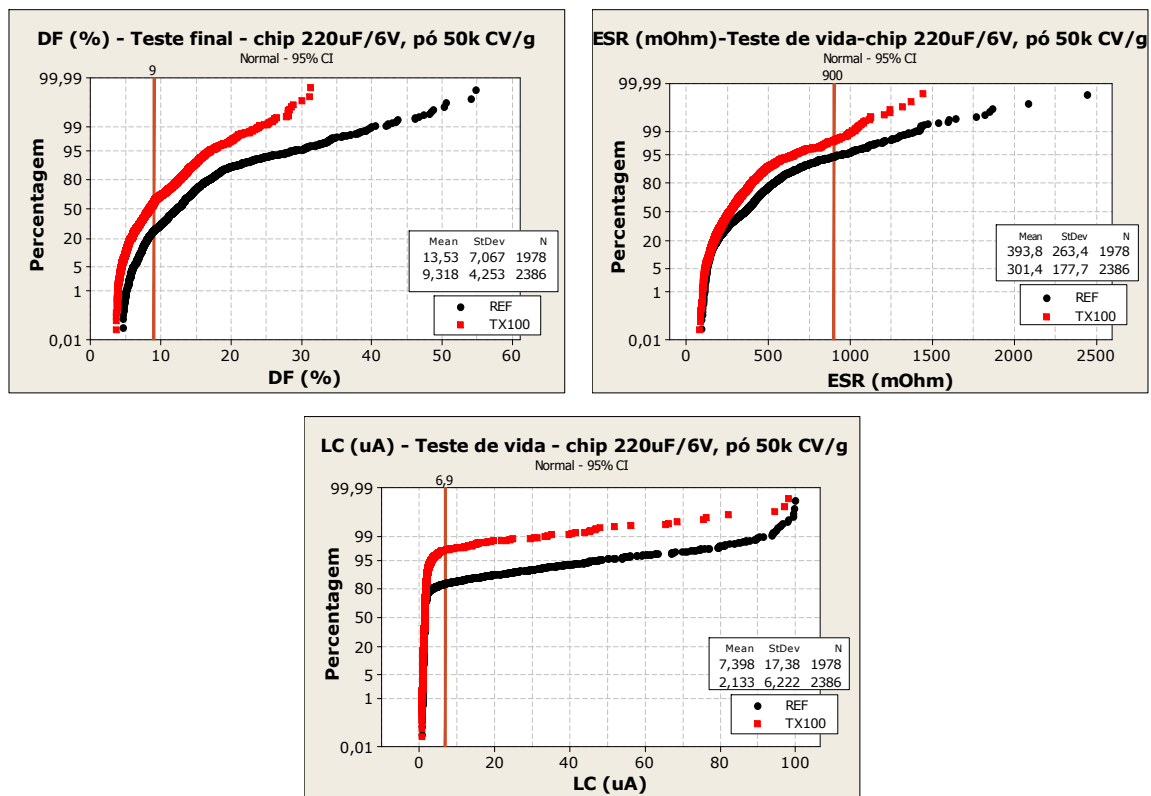


Figura 7.107 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do chip 220 µF/6V, com pó de 50k CV/g.

Cerca de 50% dos condensadores com triton e de 70% da referência, falharam. As falhas, possivelmente, terão sido causadas por fatores que não estiveram relacionados com a sequência de impregnação. Os resultados com triton, foram melhores que os apresentados pela referência.

Na figura 7.108, mostramos os parâmetros elétricos medidos durante o teste final do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g.

Para estes ânodos, a referência apresenta valores mais baixos de DF e ESR, do que a variação com triton. Há uma maior percentagem de falhas por LC (cerca de 5%).

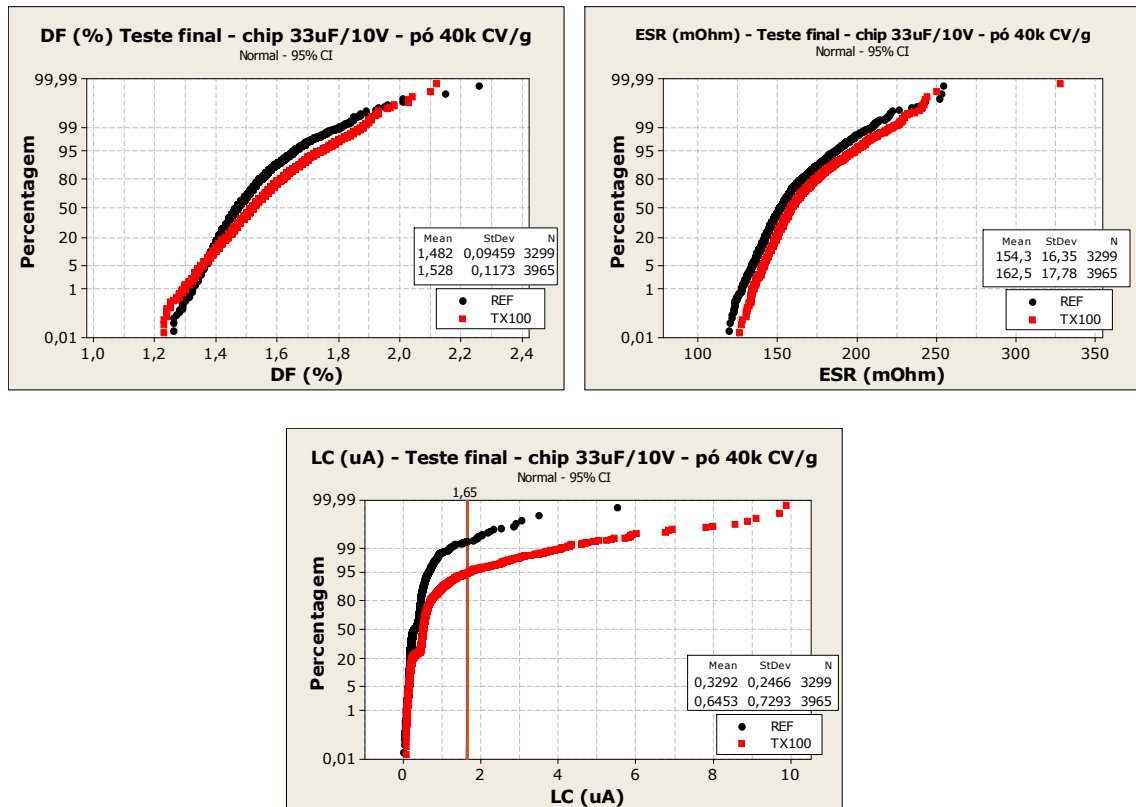
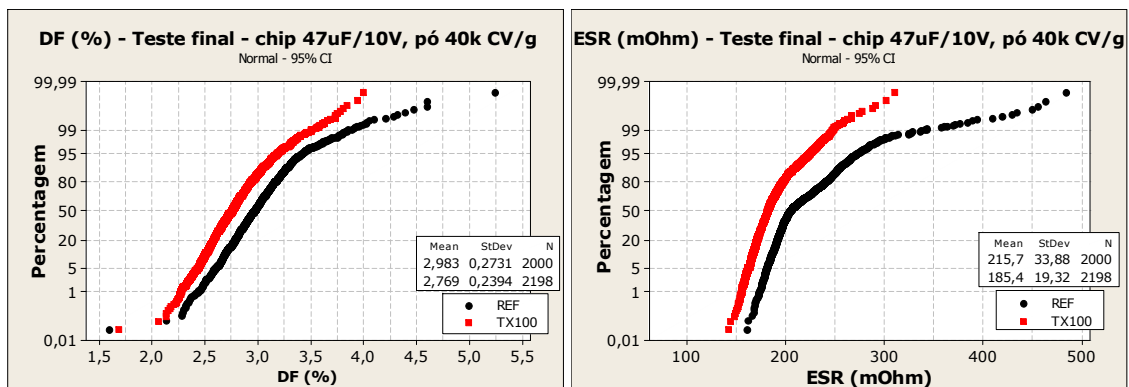


Figura 7.108 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final, do 33 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40k CV/g.

O comportamento dos parâmetros elétricos, caracterizado no teste final, do 47 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 40 k CV/g, está traduzido nos gráficos da figura 7.109.



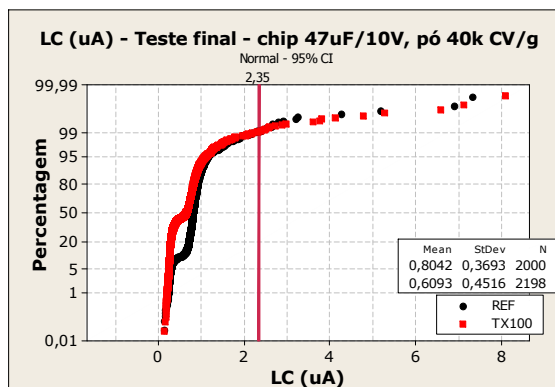


Figura 7.109 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final do 47 μ F/10V, com pó de 40k CV/g.

Os valores obtidos antes do encapsulamento eram semelhantes, incluindo as coberturas. No teste final, verificamos o mesmo resultado: são muito idênticos mas, ligeiramente melhores para a variação com triton.

Nos testes realizados com o 100 μ F/10V, com pó de 40k, obtivemos melhores resultados com a referência. A variação com triton X-100 apresenta mais falhas por LC (figura 7.110), não sendo muito significativo, pois é de apenas 1%.

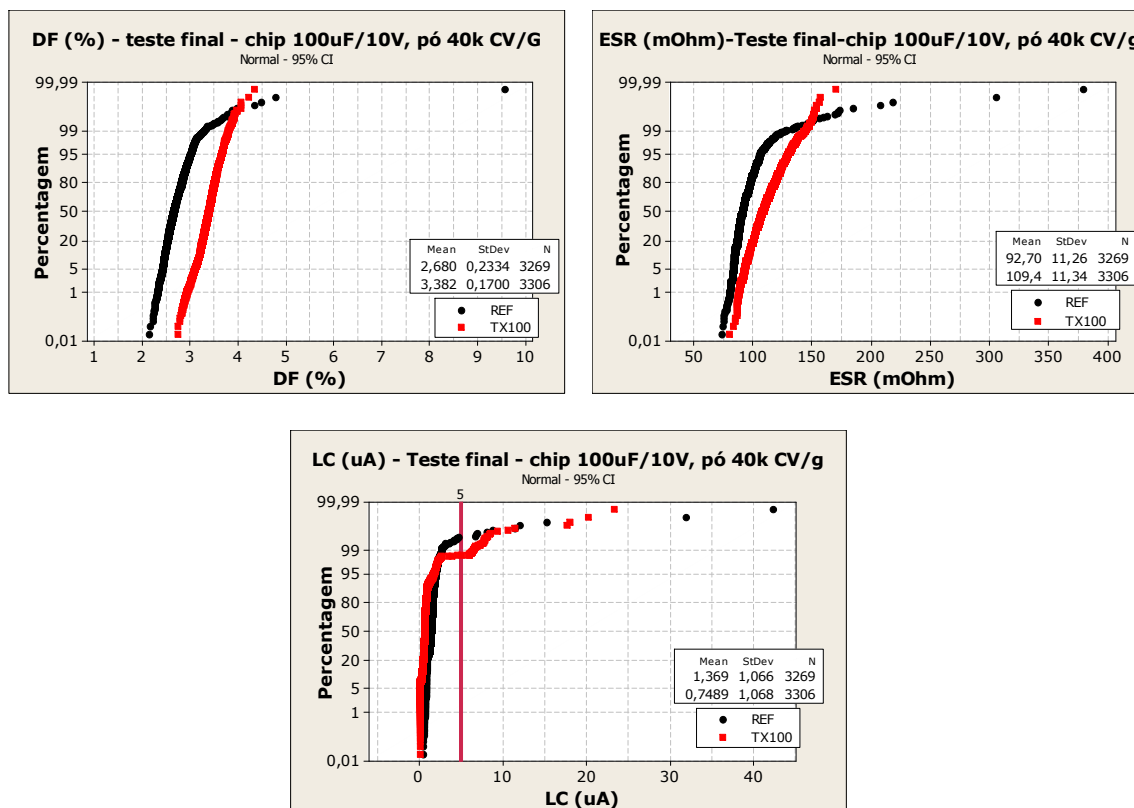


Figura 7.110 Parâmetros elétricos, medidos durante o teste final do 100 μ F/10V, com pó de 40k CV/g.

Estes valores estão de acordo com os verificados anteriormente. A variação com triton apresenta uma cobertura ligeiramente inferior.

O 22 μ F/10V não chegou a teste final. Houve um erro na montagem dos ânodos da variação com triton e no seu encapsulamento. Decidimos não avançar com o lote porque a comparação entre as variações não seria fiável.

Com os testes na TFP 9, obtivemos resultados idênticos, ou até melhores, com o triton X-100 adicionado ao nitrato de manganês, quando comparado com a referência (que faz mais 6 banhos). Alguns ânodos não apresentam resultados tão bons, mas foi a primeira experiência realizada com muitas famílias de condensadores e as receitas têm de ser otimizadas para cada tipo. Mas, provámos ser possível produzir condensadores com os parâmetros elétricos desejados, utilizando metade do tempo, atualmente utilizado, na formação da camada catódica.

As séries piloto foram submetidas a testes de vida, o que nos permitiu avaliar o funcionamento dos condensadores em contínuo, em determinadas condições. Como para estas séries não realizámos referências, pedimos à produção 1000 peças que utilizámos para servir de comparação.

De seguida apresentamos os resultados com os 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ e 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$, com pó de 80k CV/g, as duas séries piloto que fizeram triton nas máquinas de produção.

- Teste de vida a 125°C, sem tensão aplicada

Este teste é realizado a 125 °C, sem tensão aplicada e durante 1000 horas. Os condensadores são medidos 24 horas após a conclusão do teste, obtendo-se o DF, ESR e LC (denominada por COLD LKG), sendo também avaliada a corrente de fuga assim que termina o teste (denominada por HOT LKG).

Na figura 1.112 estão os resultados que registámos com o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$, comparando os valores iniciais e após 1000 horas de teste.

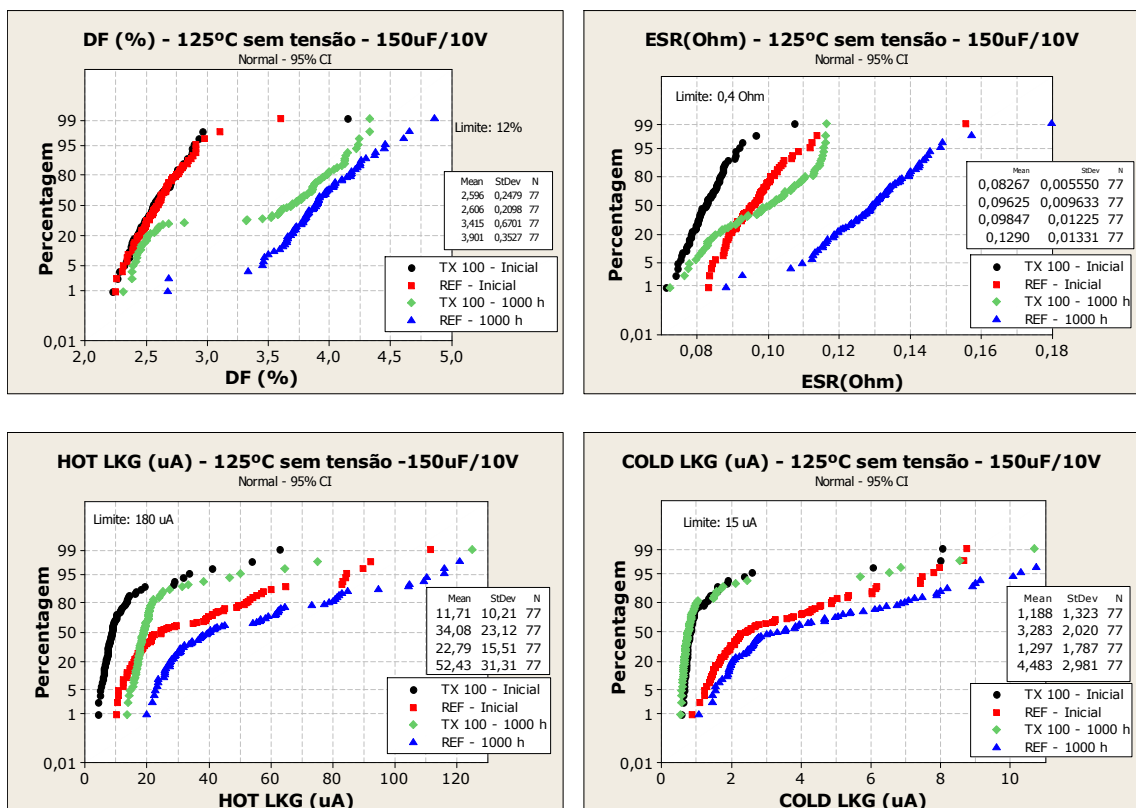


Figura 7.111 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida a 125°C, sem tensão aplicada, após 1000 horas de funcionamento, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$.

Com triton X-100 temos valores mais baixos, em qualquer dos parâmetros, inicialmente e após 1000 horas de funcionamento. Em relação à corrente de fuga, medida com os condensadores arrefecidos, praticamente não há variação entre os valores iniciais e após 1000 horas de teste.

Na continuidade do nosso trabalho, aplicámos o mesmo teste para o 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ (figura 7.112).

A referência apresenta valores menores de DF e de corrente de fuga (no instante em que terminou o teste). Os valores de corrente de fuga, medidos 24 horas após, foram mais baixos no lote com triton. O ESR é muito semelhante em ambas as variações (iniciais e após 1000 horas).

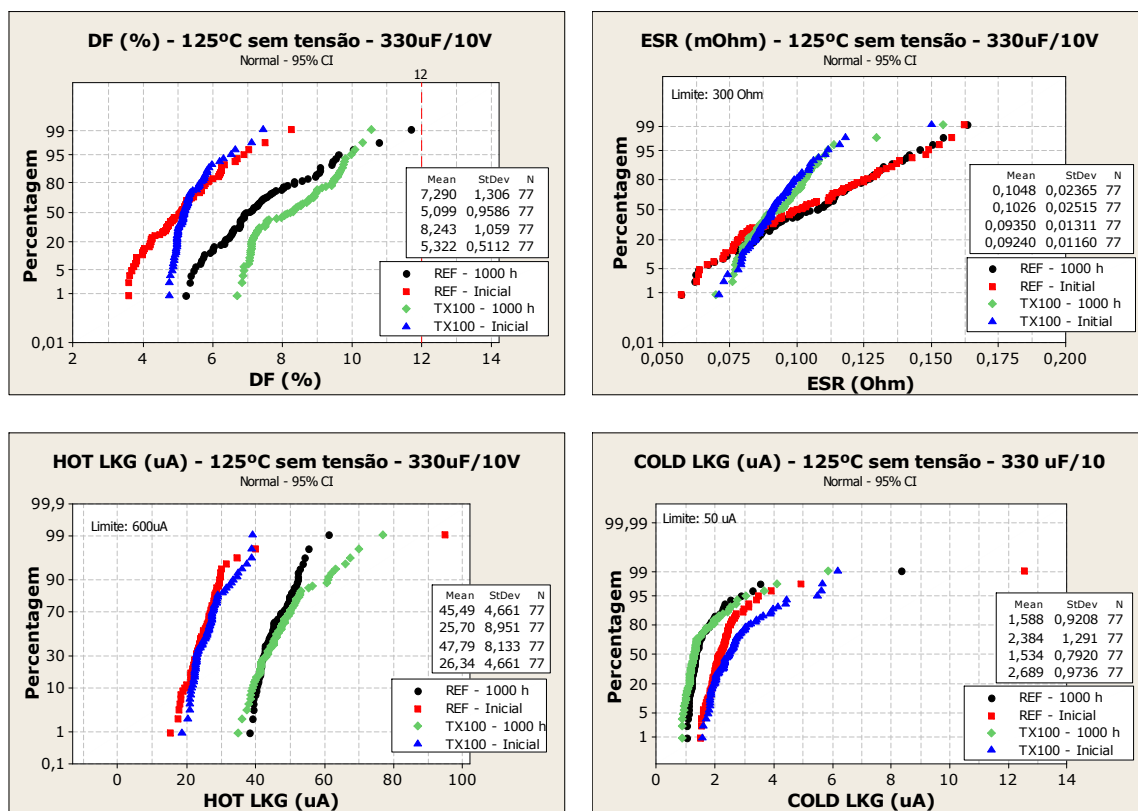
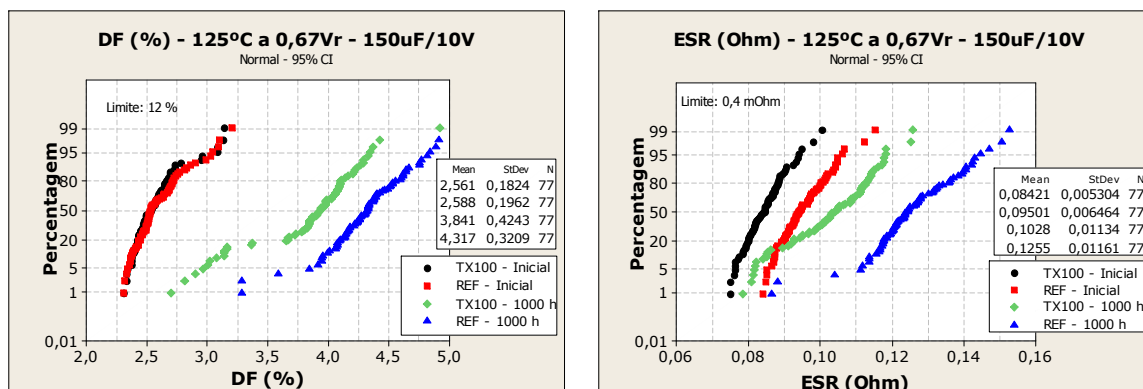


Figura 7.112 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida a 125°C, sem tensão aplicada, após 1000 horas de funcionamento, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$.

- Teste de vida a 125 °C e 0,67 x Vr

Tal como na situação anterior, este teste decorreu a 125 °C mas com 2/3 da tensão nominal do condensador, aplicada durante 1000 horas. Os condensadores foram medidos 24 horas após a conclusão do teste. Avaliámos a corrente de fuga assim que terminou o teste (HOT LKG).

Para o 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ (figura 7.113) verificamos que inicialmente os valores de DF e corrente de fuga são muito aproximados (para ambas as variações), enquanto o valor de ESR é menor para a série piloto produzida com triton.



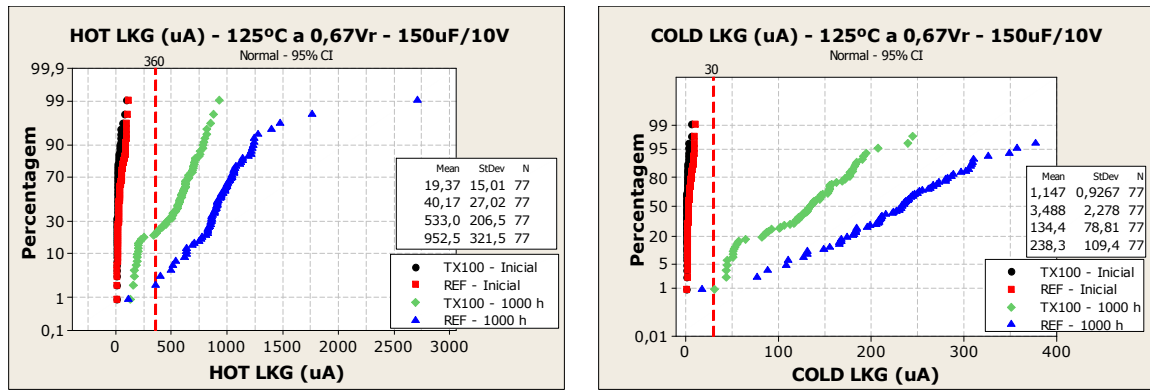


Figura 7.113 Variação dos parâmetros elétricos após o teste de vida a 125°C e 0,67 x Vr, após 1000 horas de funcionamento, do 150 µF/10V.

Ao fim de 1000 horas de funcionamento, todos os parâmetros elétricos são menores para o lote com triton. Há uma menor variação entre os valores iniciais e os finais para as séries piloto com triton. Embora a corrente de fuga ultrapasse o limite considerado para esta família de condensadores, tivemos uma redução bastante significativa neste valor, com a utilização do triton, facto que pode estar relacionado com a diminuição do número de pirólises.

Na figura 7.114, temos os resultados do teste de vida, realizado a 125°C com uma tensão aplicada de 0,67 x Vr, para o 330 µF/10V.

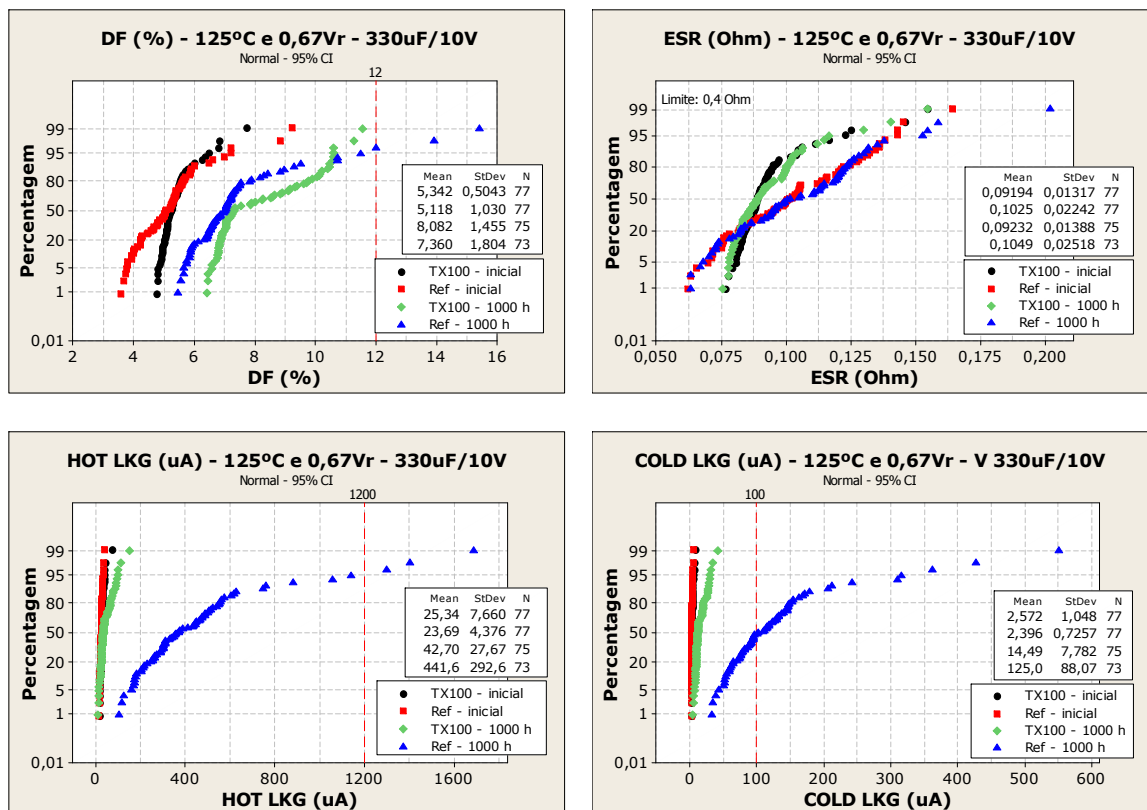


Figura 7.114 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida a 125 °C e 0,67 x Vr, após 1000 horas de funcionamento, do 330 µF/10V.

Os valores iniciais são muito idênticos, para ambos os lotes. A diferença entre o valor inicial do DF e após as 1000 horas de funcionamento é menor para a referência, sendo o ESR muito semelhante em ambos os casos. Obtivemos uma melhoria bastante significativa da corrente de fuga com a utilização do triton. 24 horas após a conclusão do teste, a referência apresenta 50% de falhas por LC.

- Teste de vida 85 °C/85 HR

A humidade é uma das variáveis que condicionam o funcionamento dos condensadores.

Este é um teste de humidade, a 85 °C, com 85% de humidade relativa (RH), durante 1000 horas, à tensão nominal do condensador, que é medido 24 horas após a conclusão do teste. Na figura 7.115, apresentamos os resultados que obtivemos para o 150 µF/10V.

O DF e ESR são melhores para o lote produzido com triton. A diferença entre os valores iniciais e após 1000 horas de teste é maior para a referência, que apresenta cerca de 50% de falhas por DF.

Relativamente à corrente de fuga, a referência tem um melhor comportamento. Os valores com o triton, continuam dentro do limite estabelecido para este condensador.

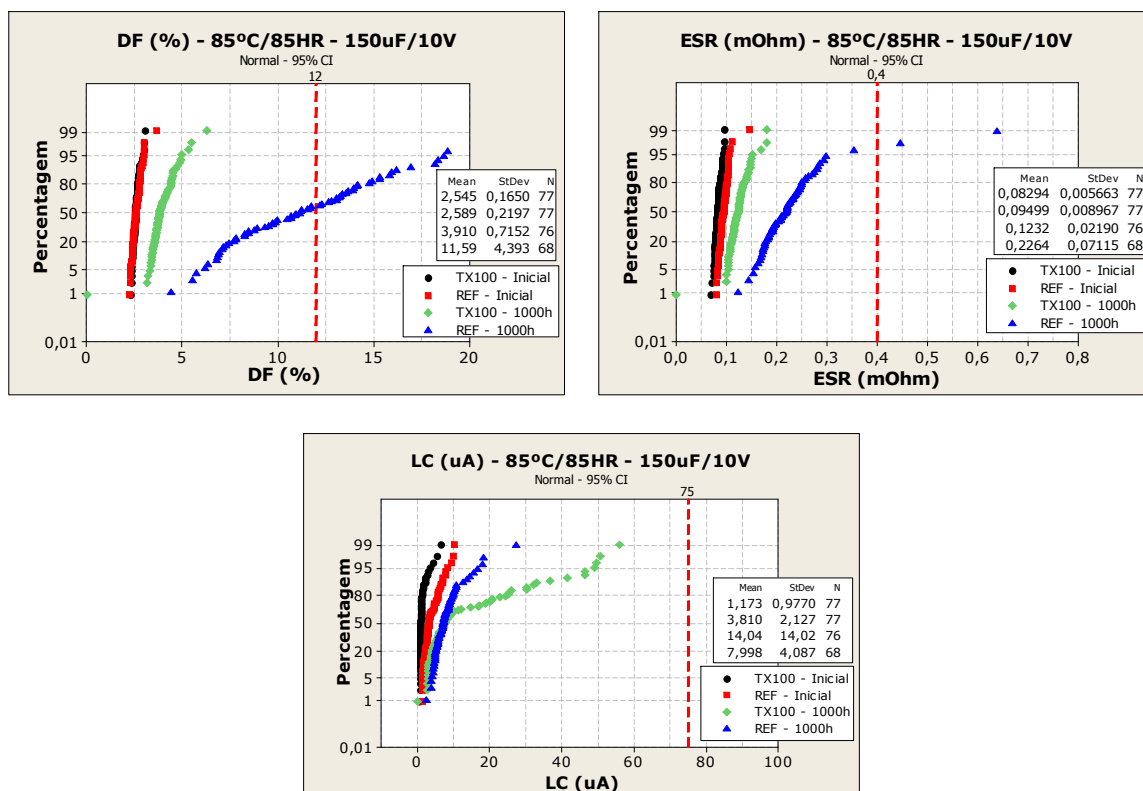
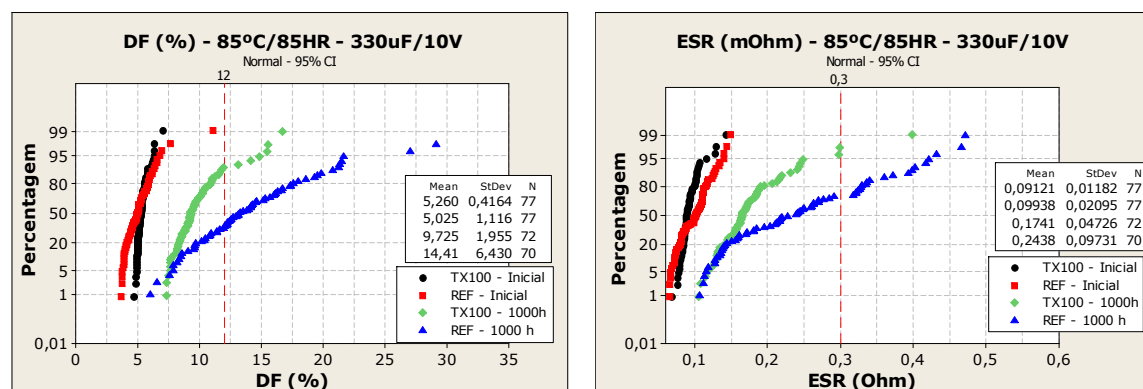


Figura 7.115 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida a 85 °C/85 HR, após 1000 horas de funcionamento, do 150 µF/10V.

Repetimos todo o processo para o 330 µF/10V e registámos os resultados que apresentamos na figura 7.116.



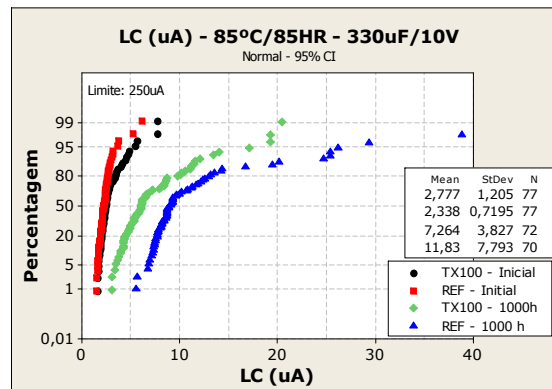


Figura 7.116 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida a 85°C/85HR, após 1000 horas de funcionamento, do 330µF/10V.

Os valores iniciais são muito aproximados, para ambas as variações. Mas após 1000 horas de teste, os parâmetros elétricos dos condensadores produzidos com triton têm um aumento menor.

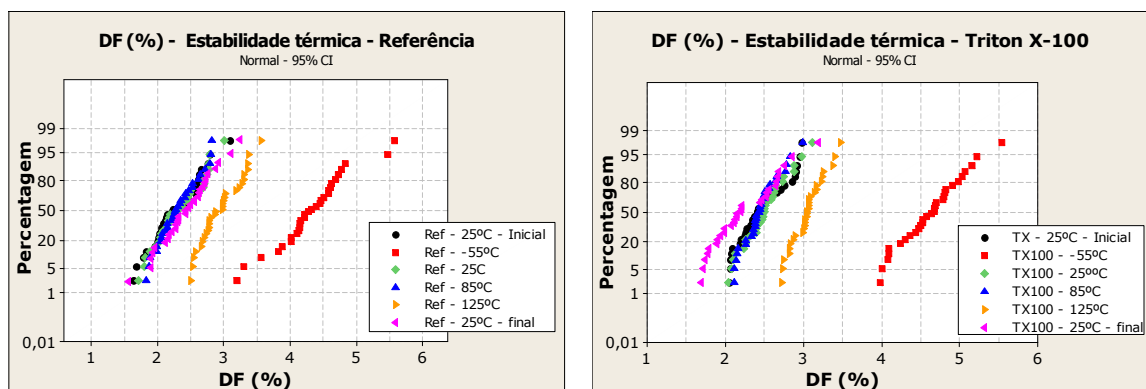
Ao fim de 1000 horas, a variação com triton apresenta aproximadamente 10% de falhas por DF e a referência cerca de 55%.

A referência também evidencia mais falhas por ESR (30%) do que a variação com triton (3%).

- Estabilidade térmica

É importante conhecermos como se comporta um condensador submetido a grandes variações térmicas. Com a realização deste teste, são inicialmente medidos a 25 °C. Depois, em sequência, às temperaturas de: -55 °C, 25 °C, 85 °C, 125 °C e, finalmente, 25 °C. Os parâmetros elétricos são registados quando é atingido cada nível de temperatura. Neste teste, apenas são medidos o DF e o LC.

Na figura 7.117, verificamos que ambas as séries com o 150 µF/ 10V têm um comportamento idêntico com a alteração da temperatura, apresentando aproximadamente os mesmos valores. Em relação à corrente de fuga, o lote produzido com triton possui uma maior estabilidade, quer a baixa quer a mais elevada temperatura.



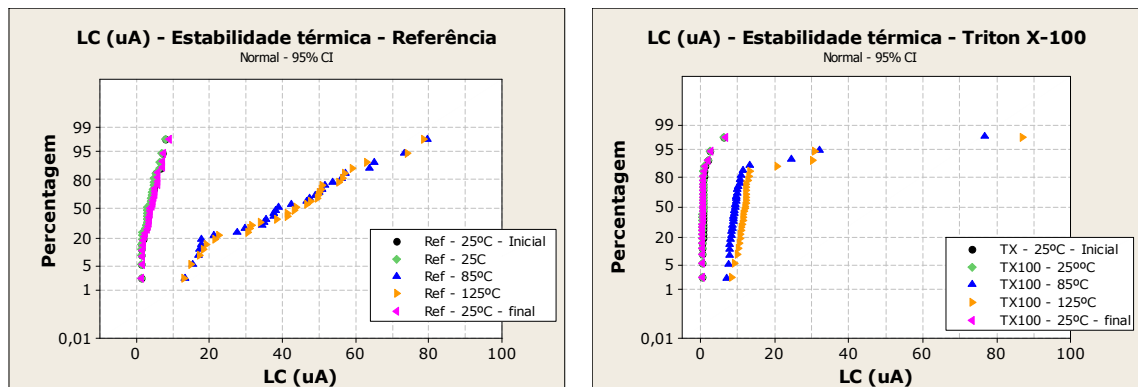


Figura 7.117 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de estabilidade térmica, do 150µF/10V.

Para o 330 µF/10V (figura 7.118), ambas as variações são estáveis termicamente.

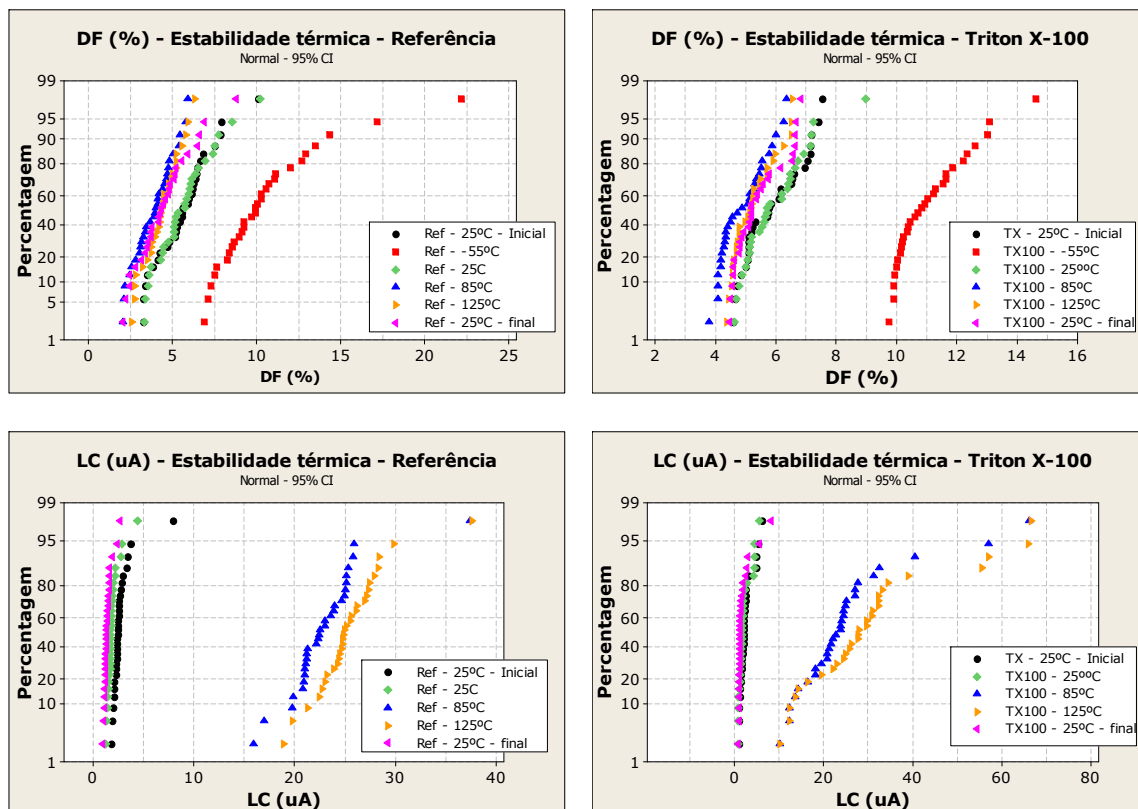


Figura 7.118 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de estabilidade térmica, do 330µF/10V.

A referência apresenta um menor aumento de DF para a temperatura de -55°C. No LC, o comportamento é semelhante, para ambas as variações, embora o lote com triton apresente uma dispersão ligeiramente superior, a temperaturas mais elevadas.

- Impulsos de tensão a 125 °C a 0,87 x Vr

Este é mais um teste de vida realizado a 125 °C mas com a aplicação de 87% da tensão nominal do condensador. São realizados 1000 ciclos de carga e descarga, com duração de 30 segundos cada.

As medidas obtidas com este teste de vida aplicado ao 150 µF/10V (figura 7.119) mostram que o lote com triton apresenta resultados melhores, quando comparados com os da referência. Os valores de ESR e LC, no final do teste, para o lote com triton, são mais baixos do que os iniciais, para a referência.

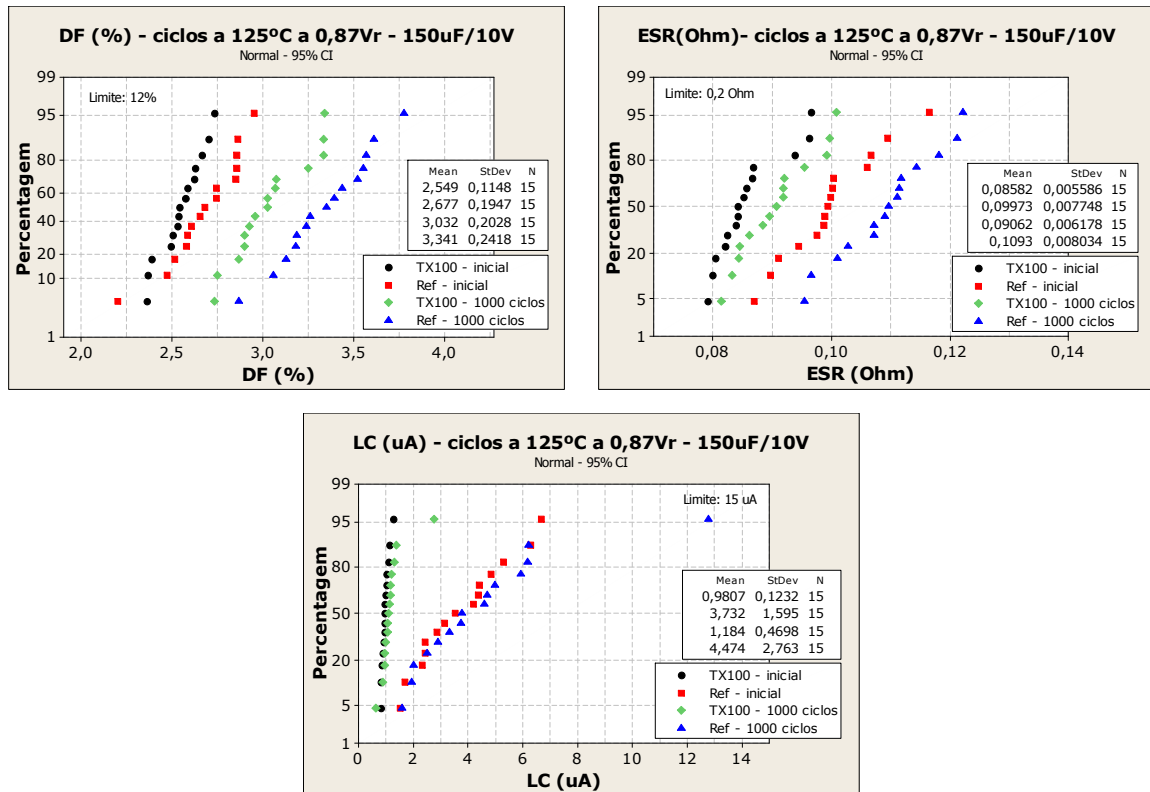


Figura 7.119 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida, com impulsos de tensão a 125 °C, com uma tensão aplicada de 87%, da tensão nominal do condensador, do 150 µF/10V.

Os resultados do teste de vida do 330 µF/10V são mostrados na figura 7.120.

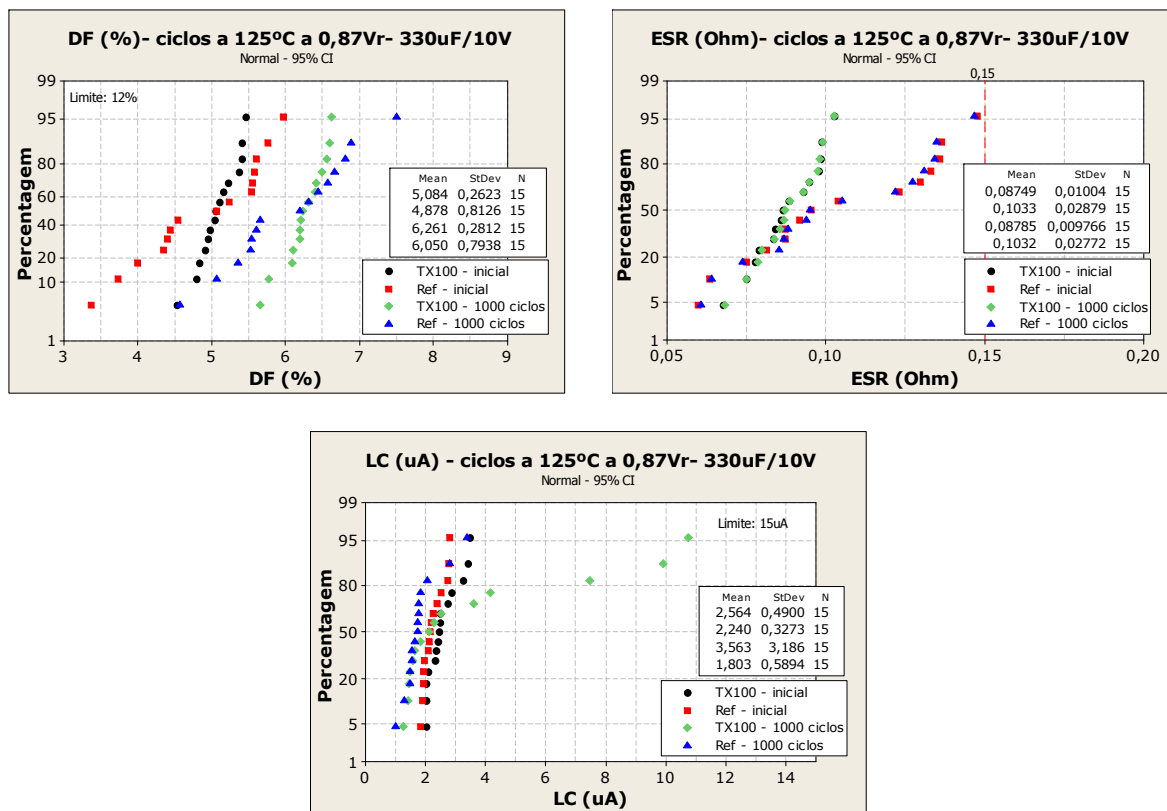


Figura 7.120 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida, com impulsos de tensão a 125°C com uma tensão aplicada de 87% da tensão nominal do condensador, do 330 µF/10V.

Pela análise dos resultados, verificámos que a referência possui valores ligeiramente melhores, embora a diferença não seja significativa. Os valores de ESR são idênticos, ambas as variações têm a mesma diferença entre os valores iniciais e os finais. O LC do lote com triton tem uma maior dispersão das medidas finais.

- Teste de vida a 85 °C e 1Vr

Este teste de vida é realizado a 85°C, durante 1000 horas, à tensão nominal do condensador. Os parâmetros elétricos são medidos 24 horas após a conclusão do teste. É também medida a corrente de fuga imediatamente após a conclusão do teste (HOT LKG).

Observando os dados do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$ (figura 7.121), vemos que o lote com triton X-100 apresenta melhores resultados. Inicialmente, os valores de DF são muito idênticos. Ao fim de 1000 horas de funcionamento, verificamos um aumento dos parâmetros elétricos, superior para a referência.

O ESR inicial da referência é mais elevado que o do triton X-100 após 1000 horas de funcionamento.

Relativamente à corrente de fuga, em ambas as medidas, os valores iniciais são ligeiramente superiores para a referência. Ao fim de 1000 horas de teste a variação com triton apresenta um aumento consideravelmente menor.

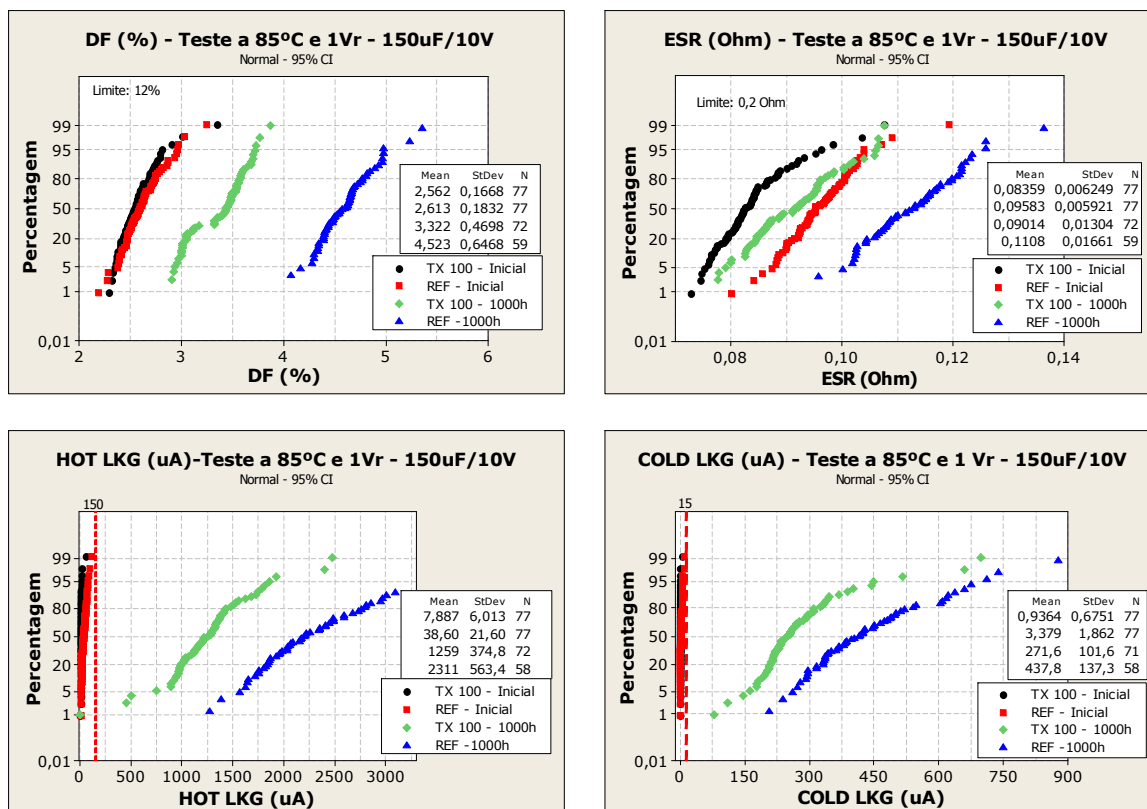


Figura 7.121 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida realizado a 85°C com uma tensão aplicada igual à tensão nominal do condensador, do 150 $\mu\text{F}/10\text{V}$.

Finalmente, efetuámos o teste de vida a 85 °C, com uma tensão de 1Vr aplicada, do 330 $\mu\text{F}/10\text{V}$ (figura 7.122).

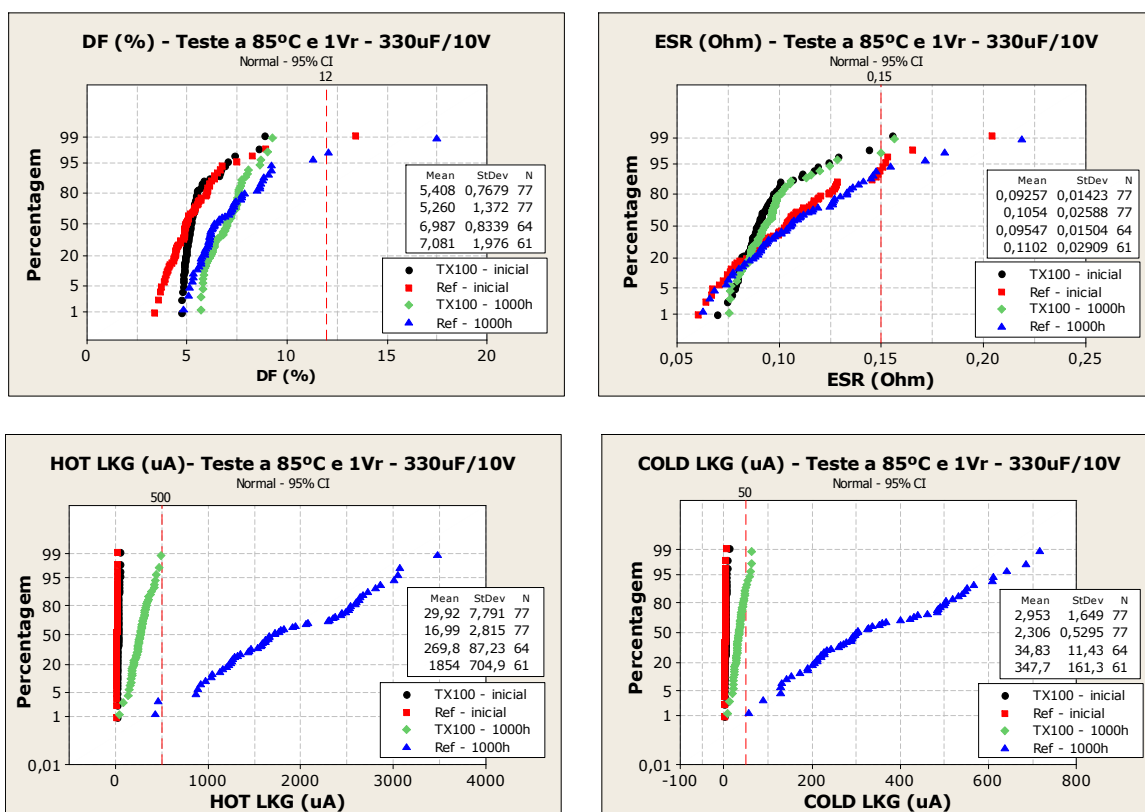


Figura 7.122 Variação dos parâmetros elétricos, após o teste de vida realizado a 85°C, com uma tensão aplicada igual à tensão nominal do condensador, do 330 µF/10V.

Também neste caso, os valores iniciais são muito idênticos, para ambas as variações. No fim do teste, são mais baixos para o lote produzido com triton X-100, em particular os valores de corrente de fuga.

Após 1000 horas de funcionamento, praticamente todos os condensadores da referência apresentam falhas por LC, enquanto os da variação com triton apenas têm 20% de falhas.

Com todos estes testes de vida, comprovámos que a utilização do triton X-100, adicionado ao nitrato de manganês, é vantajosa.

Verificámos que é possível obter uma melhoria dos parâmetros eléctricos dos condensadores quando estes são sujeitos a condições extremas de funcionamento, com uma menor percentagem de falhas.

Esta melhoria é consequência da redução do número de banhos em nitrato de manganês (que pode reduzir o ESR) e do número de pirólises (que pode reduzir o LC), o que só foi possível com a utilização de triton X-100. O DF está relacionado com a cobertura. Se tivermos um bom valor de cobertura, temos um valor mais baixo de DF.

7.7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Q. Lu, S. Mato, P. Skeldon, G.E. Thompson, D. Masheder, H. Habazaki, K. Shimizu, "Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85°C", *Electrochimica Acta*, vol.47, 2002, pp. 2761-2767.
- [2] Y. Chabre, J. Pannetier, "Structural and electrochemical properties of the proton /γ-MnO₂ system", *Prog Solid State Chemistry*, vol. 23, pp. 1, 1995.
- [3] "Surfactants and Polymers in aqueous solution", Krister Holmberg, et al., John Wiley & Sons, cop., 2003, England, pp. 338 - 342.

- [4] S. Devaraj, N. Munichandraiah, "**The effect of nonionic surfactant triton X-100 during electrochemical deposition of MnO₂ on its capacitance properties**", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, nº10, 2007, pp. A901-A909.

Capítulo 8.

Conclusões e Perspetivas Futuras

- Escuto e esqueço; vejo e recordo; faço e entendo -

Tao Te Kíng - Livro chinês - 604 A.C.

Capítulo 8. **CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS**

Neste capítulo apresentamos as conclusões do trabalho que realizámos e descrevemos neste documento.

Terminamos com as perspectivas futuras que poderão ser desenvolvidas pela fábrica da Kemet, em Évora.

8.1. CONCLUSÕES

Um projeto de doutoramento em empresa requer a apresentação rápida de resultados. É urgente encontrar soluções para os problemas, sendo o trabalho muitas vezes limitado por condições empresariais.

Em várias etapas avançámos com novos testes, sem termos resultados dos testes anteriores (valores de coberturas e parâmetros elétricos).

Toda a caracterização ótica, estrutural e morfológica dos condensadores e das soluções que utilizámos, foi realizada apenas na parte final do trabalho. Idealmente, o estudo das soluções deveria ter sido feito antes do seu teste nos condensadores.

Em ambiente fabril, o planeamento depende de muitos fatores e, nem sempre, os objetivos do investigador são prioritários. Ocupámos espaço e tempo à produção e, por vezes, não foi possível colocar os testes nas máquinas, na altura que pretendíamos, sendo necessário esperar alguns dias até que estivessem disponíveis. Para um teste chegar ao fim da linha, em média, decorrem 3 a 4 semanas, quando tudo corre bem.

Antes de qualquer alteração das condições de produção (nas máquinas), tínhamos de ter uma ideia de como variavam os parâmetros.

Qualquer introdução de novas condições no processo, teve de ser testada previamente em laboratório.

Como as condições laboratoriais não são iguais às da produção, a realização dos testes em laboratório dá-nos apenas uma ideia de como poderá variar a cobertura com o surfactante, pois a velocidade de imersão não é controlada, podendo ficar muito ar retido no interior dos ânodos. A temperatura do nitrato de manganês também não é controlada (deveria ser mantida a 40 °C), podendo alterar a viscosidade da solução.

A maioria das experiências, em laboratório, foi realizada com o nitrato de manganês à temperatura ambiente. Quando pudemos utilizar as máquinas, com as condições normais da produção, os resultados foram positivos.

No início deste trabalho, a Kemet estava interessada em introduzir novos produtos, mais pequenos e com maior capacidade. O processo já estava otimizado para condensadores com pó inferior a 80k CV/g. O grande objetivo era produzir também com pó de 100k CV/g e 150k CV/g.

A nossa atenção centrou-se, inicialmente, na melhoria da impregnação de condensadores produzidos com pó de elevada carga específica por volume – 100k, 150k e 200k CV/g.

Mais tarde, devido a alterações e reestruturações na empresa, a introdução destes novos produtos deixou de ser uma prioridade.

A fábrica, em Évora, direccionou-se para a melhoria e obtenção de novos condensadores, produzidos com pó de mais baixo CV, enquanto a fábrica da Kemet, no México, utiliza pó de elevado CV, com recurso aos desenvolvimentos conseguidos com os nossos testes em Évora.

8.1.1. Variação das condições de formação da camada dielétrica de pentóxido de tântalo

Como demonstrámos ao longo deste documento, vários são os parâmetros que podem influenciar a cobertura com dióxido de manganês. Sendo difícil estudar todos em simultâneo, optámos por centrar os estudos na formação da camada catódica. Demos continuidade a alguns estudos, com a camada dielétrica, que já estavam a decorrer na empresa.

Testámos diferentes eletrólitos (ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico), sob diferentes condições (corrente, temperatura e concentração), na formação da camada dielétrica. Todas as experiências decorreram em laboratório.

Obtivemos a melhor cobertura com os dielétricos formados à temperatura ambiente (independentemente da densidade de corrente, do ácido utilizado ou sua concentração), mas apresentaram piores resultados de DF, ESR e LC, ultrapassando os limites estabelecidos para este tipo de condensadores.

Face ao elevado número de falhas no teste final e como este projeto não era a nossa prioridade, decidimos concentrar a nossa atenção apenas na formação da camada catódica, recorrendo à utilização de surfactantes.

8.1.2. Surfactantes

Para melhorar a impregnação com nitrato de manganês, estudámos o efeito da adição de quatro substâncias: o nitrato de amónio (considerado um eletrólito), o POEA (amina gorda polietoxilada, surfactante aniónico), o berol (éster alquila fosfato de potássio, surfactante aniónico) e o triton X-100 e X-405 (polioxietileno octil fenil éter, surfactante não-iónico). Testámos também a utilização de uma anti-espuma para minimizar a formação de espuma nas máquinas de produção.

- Tensão superficial, ângulo de contacto, TGA/DSC

✓ A solução de nitrato de manganês, com densidade 1,2 g/cm³, foi analisada para identificarmos algumas propriedades: tensão superficial, com valor aproximado de 102,5 mN/m e ângulo de contacto entre esta solução e uma superfície de tântalo, que estabiliza em 77 °.

Realizámos análises térmicas à solução, que nos permitiram prever as temperaturas de decomposição do nitrato de manganês e compará-las com as temperaturas de decomposição, com a adição de surfactantes. O nitrato de manganês decompõe-se em dióxido de manganês a uma temperatura compreendida entre 270 e 280 °C.

✓ O nitrato de amónio, adicionado ao nitrato de manganês, origina uma diminuição da tensão superficial que pode variar de 97 mN/m até 75 mN/m, para concentrações compreendidas entre 0,03 % e 1 %.

O ângulo de contacto entre a solução e uma superfície de tântalo pode variar entre 76° (para concentrações mais baixas) e 64° (para concentrações mais elevadas).

Nos testes utilizámos as concentrações de 10 g/l e 20 g/l, que correspondem aproximadamente a 1% e 2 %, respetivamente.

A análise de TGA/DSC do nitrato de amónio mostra que a solução se decompõe completamente abaixo da temperatura de pirólise (280°C), não originando grandes alterações quando adicionado ao nitrato de manganês.

✓ Adicionámos o POEA a água e a ácido acético, porque precipitava com o nitrato de manganês.

A tensão superficial da água com POEA varia entre 56 mN/m (para concentrações mais elevadas) e 38 mN/m (para concentrações mais baixas). O ponto CMC ocorre por volta de 0,1% de POEA.

Na solução de ácido acético com POEA, a tensão superficial varia entre 54 mN/m e 36 mN/m, com o ponto CMC a ocorrer por volta de 0,16% de POEA. As concentrações utilizadas nos testes foram de 0,1% e 0,6% de POEA.

A análise de TGA/DSC mostra que o POEA se decompõe entre 350 °C e 400 °C, temperatura superior à da pirólise. O POEA não se decompõe, com a pirólise do nitrato de manganês, deixando resíduos no condensador.

✓ O berol foi adicionado a água e a nitrato de manganês. Com a água, a tensão superficial da solução varia entre 58 mN/m (para concentrações mais altas) e 34 mN/m (para concentrações mais baixas). O ponto CMC ocorre à concentração de 0,16% de berol.

Devido à ligeira formação de precipitado, não conseguimos medir a tensão superficial do nitrato de manganês com berol adicionado. Nos testes, utilizámos concentrações de 0,05% e 0,5% de berol.

A decomposição térmica do berol envolve vários passos, perdendo apenas 60% da sua massa total. Com a pirólise do nitrato de manganês, ficam restos no ânodo.

✓ O triton X-100 foi adicionado apenas ao nitrato de manganês, verificando-se uma redução da tensão superficial de 102 mN/m para 41 mN/m (para concentrações superiores a 0,08%). O ângulo de contacto, entre a solução e uma superfície de tântalo, pode variar entre 45° (para concentrações mais baixas) e 30° (para concentrações mais elevadas). O ponto CMC ocorreu a uma concentração de 0,057% de triton X-100. Testámos as concentrações de 0,05% e 0,5% de triton X-100.

Caracterizámos termicamente as soluções de triton X-100, triton X-405 e anti-espuma. Qualquer uma das soluções iniciou a sua decomposição a uma temperatura superior a 300 °C, indicando que deixaria resíduos no ânodo.

Na tabela 8.1 temos sumariado as propriedades verificadas para cada solução estudada.

Tabela 8.1 Comparação entre as propriedades das soluções utilizadas na impregnação dos ânodos com pó de elevado CV. Tensão superficial da água: 72mN/m.

| | Tensão superficial (mN/m) | Ângulo de contacto (°) | Temperatura de decomposição (°C) |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------------|
| Nitrato de manganês | 102,5 | 77 | 270-280 |
| Nitrato de amónio | 97 - 75 | 76 - 64 | < 280 |
| POEA | 56 - 38 (água) | - | 350 - 400 |
| | 54-36 (ácido acético) | | |
| Berol | 58 - 24 | - | > 400 |
| Triton X-100 | 48 - 41 | 45 - 30 | > 300 |

- DRX

Os espectros registados de difração de raios X mostram que o produto da pirólise do nitrato de manganês é sobretudo o γ - MnO₂ (crescimento intercalar de pirolusite e ramesdelite).

A adição, ao nitrato de manganês, dos surfactantes analisados, não alterou a estrutura cristalográfica do dióxido de manganês.

8.1.3. Impregnação dos ânodos

Realizámos vários DOE com todos os surfactantes. O nitrato de amónio, o POEA e o berol foram testados apenas em laboratório. O triton, foi testado inicialmente em laboratório e, face aos resultados positivos, posteriormente nas máquinas, nas condições normais de produção.

- Nitrato de amónio

Foi adicionado ao nitrato de manganês e testámos o chip 150 μ F/10 V, produzido com pó de 150k CV/g e 80k CV/g. Executámos 3 DOE onde variámos alguns parâmetros:

- . concentrações diferentes de nitrato de amónio: 10 g/l e 20 g/l;
- . diferentes sequências de imersão, em nitrato de manganês, com e sem nitrato de amónio;
- . diferentes densidades de nitrato de manganês, com e sem adição de nitrato de amónio.

Observámos uma ligeira melhoria na cobertura com a adição de 10 g/l de nitrato de amónio, a todos os banhos realizados em nitrato de manganês. Esta melhoria não foi muito significativa, além de que registámos uma grande percentagem de falhas por LC nos testes eléctricos realizados.

As imagens, por microscopia eletrónica de varrimento, mostram que a utilização de nitrato de amónio torna a superfície mais rugosa, o que poderá ser uma das causas de falhas por LC.

- POEA

Foi adicionado a água e a ácido acético (precipitava quando adicionado a nitrato de manganês), tendo sido testado no 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, produzido com pó de 150k CV/g. Executámos 3 DOE onde variámos os seguintes parâmetros:

- . concentrações de 0,1% e 0,6% de POEA;
- . lavagem dos ânodos em água ou reformação em ácido acético;
- . secagem, após lavagem ou reformação;
- . número de reformações;
- . número de banhos em nitrato de manganês;
- . densidade do nitrato de manganês de 1,2 g/cm³ e 1,3 g/cm³.

Obtivemos os melhores resultados de cobertura com a concentração de POEA a 0,1%, adicionado a água, para lavagem dos ânodos, com e sem secagem. Mas, mais uma vez, estes condensadores apresentaram um elevado número de falhas por LC, no teste final, após o envelhecimento.

- Berol

Foi adicionado a nitrato de manganês e a água para lavagem dos ânodos, tendo sido testado em simultâneo com a técnica de eletro-impregnação. Utilizámos o 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$ produzido com pó de 150k CV/g.

Executámos também 3 DOE, onde variámos os seguintes parâmetros:

- . concentrações de 0,05% e 0,5% de berol;
- . tensões aplicadas de 2 V, 10 V e 20 V.

Com o berol, não obtivemos melhorias significativas no valor de cobertura. Verificámos melhores resultados com a concentração mais baixa (0,05%) e quando os ânodos foram lavados em água, antes da imersão em nitrato de manganês.

A aplicação de tensão durante o processo de imersão em nitrato de manganês mostrou uma ligeira melhoria na cobertura para tensões mais baixas. Com as tensões mais elevadas, os ânodos pareciam queimados.

O berol, aparentemente, deixou resíduos na superfície dos ânodos, o que impediria a entrada do nitrato de manganês para o seu interior. A aplicação de tensão, durante o processo de imersão, parece fechar mais a superfície do ânodo.

- Triton

Foi adicionado ao nitrato de manganês. Dissolveu-se facilmente, embora houvesse uma formação excessiva de espuma. O primeiro teste decorreu em laboratório, com o 150 $\mu\text{F}/10\text{ V}$, produzido com pó de 150k CV/g, tendo também sido testada a aplicação de tensão durante o processo de imersão. Neste primeiro teste variámos as seguintes condições:

- . concentração de 0,05% e 0,5% de triton X-100;
- . tensão aplicada de 2 V e 10 V.

Logo no primeiro teste com o triton X-100, observámos melhoria no valor de cobertura, superior em 2%, com a utilização de 0,05% de triton, adicionado ao nitrato de manganês. Não observámos falhas nos parâmetros elétricos como as que registámos com a utilização dos outros surfactantes.

Com os bons resultados que obtivemos, decidimos começar a testar o triton nas máquinas de produção. Por outro lado, a eletro-impregnação não mostrou melhorias significativas que compensassem os elevados custos necessários para alterar as máquinas de produção, face aos benefícios na cobertura.

No primeiro teste com triton nas máquinas de produção, utilizámos três ânodos:

- . 150 μ F/10 V, com pó de 150k CV/g,
- . 150 μ F/10 V, com pó de 80k CV/g,
- . 330 μ F/10 V, com pó de 80k CV/g.

Verificámos uma melhoria na cobertura, com propriedades elétricas muito idênticas às da referência. Estudámos a variação de todos os parâmetros, em função do número de banhos, e verificámos que a partir do 8º- 10º banho não obtínhamos melhorias significativas.

Levantámos a hipótese de utilizar o triton para minimizar o número de banhos a que os condensadores habitualmente eram submetidos, reduzindo o tempo de produção e custos associados.

Processámos nas máquinas, numa única passagem, diversas famílias de condensadores, que normalmente passavam duas vezes, para completar a formação da camada semicondutora de dióxido de manganês.

Obtivemos condensadores com cobertura igual, ou superior, aos já produzidos pela Kemet, mas com metade dos banhos em nitrato de manganês. Produzimos 2 séries piloto, com os 150 μ F/10 V e 330 μ F/10 V, com pó de 80k CV/g, e atingimos coberturas de 95,5/97% e 88,95/92%, respetivamente. Bons resultados, a menores custos.

Estes lotes foram submetidos a testes de vida, com os quais, em geral, obtivemos resultados melhores com os condensadores produzidos com triton. Apresentaram parâmetros elétricos, em média, com valores mais baixos e menor percentagem de falhas (principalmente por LC, resultante da diminuição do número de pirólises).

Podemos concluir que os objetivos deste trabalho foram atingidos.

Recorrendo ao triton X-100, foi possível impregnar condensadores produzidos com pó de 150k CV/g, com bons valores de cobertura (cerca de 95%) e parâmetros elétricos dentro dos limites considerados.

Reduzimos o tempo de produção da camada catódica em 50%, com redução do número de imersões em nitrato de manganês, dos condensadores produzidos com pó de mais baixo CV (80k CV/g e 50k CV/g).

Produzimos condensadores com boa cobertura, superior a 97%, e boas propriedades elétricas.

Os testes de vida mostraram que os condensadores produzidos com triton possuem parâmetros elétricos mais baixos e, em muitos casos, são também mais fiáveis, com menos falhas.

Embora a fábrica da Kemet, em Évora, não tenha, neste momento, capacidade para implementar o triton X-100 nas máquinas de produção, este já está em fase de implementação na fábrica que a Kemet tem em Victoria, no México.

Logo, o nosso trabalho teve resultados positivos, quer a nível pessoal, quer a nível da empresa.

8.2. PERSPETIVAS FUTURAS

O triton reúne todas as condições para poder ser implementado nas máquinas de produção da fábrica da Kemet. Provámos ser possível utilizá-lo com eficiência em algumas famílias de condensadores.

É moroso e dispendioso ter uma máquina a funcionar exclusivamente com apenas algumas famílias. Torna-se necessário otimizar o processo para mais famílias.

A melhoria do processo pode envolver vários fatores:

- diferentes concentrações de triton, para diferentes famílias de condensadores;
- variação da concentração de triton, ao longo da sequência de imersão;
- utilização de banhos alternados, com e sem triton;
- variação na densidade do nitrato de manganês utilizado;
- variação do tempo de pirólise.

A Kemet possui um equipamento de teste, que simula uma máquina de produção a pequena escala, que pode ser utilizado facilitando a implementação do triton. Por questões financeiras, tem estado desmontado, mas está prevista a sua montagem durante o próximo ano de 2012, sendo então possível realizar novos testes.

Outra perspetiva é a da utilização de uma técnica diferente na formação da camada catódica.

A camada semicondutora dos condensadores de tântalo com dióxido de manganês resulta da pirólise do nitrato de manganês. É uma camada que não é homogeneamente formada por toda a superfície do dielétrico, originando zonas sem cobertura nos poros mais fechados dos ânodos.

Há a hipótese de se obter a camada semicondutora por eletrodeposição, utilizando soluções de sulfato de manganês [1-3]. A camada formada por esta técnica seria mais homogénea, pois teria a mesma espessura em toda a superfície do dielétrico. Resolveria os problemas de impregnação de ânodos de pó de elevado CV, como o pó de 200k CV/g e até de 300k CV/g (que se encontra atualmente em desenvolvimento nas empresas de produção de pó).

Esta técnica, se implementada, seria menos dispendiosa e mais rápida que a atualmente utilizada (menos investimento e mais lucro). A grande dificuldade está em formar uma camada de MnO_2 , com as propriedades desejadas e idênticas às atualmente formadas.

Uma outra área de investigação poderá ser a substituição do semicondutor MnO_2 por outro material semicondutor, como o óxido de zinco.

Em 2009, a Kemet submeteu um projeto ao QREN, que incluía o desenvolvimento de uma nova família de condensadores de tântalo, mas com um semicondutor diferente.

Pôs-se a hipótese de fazer crescer óxido de zinco no interior dos ânodos, recorrendo às técnicas de eletrodeposição [4] ou banhos químicos aquecidos [5, 6].

Este projeto permitiria a substituição do MnO_2 por um material mais barato e menos tóxico, oferecendo uma nova família de condensadores, com diferentes propriedades elétricas.

O estudo foi aprovado, mas não na totalidade. Face à conjuntura económica e devido aos elevados custos que deveriam ser suportados pela Kemet e pelo CENIMAT, decidiu-se não avançar com o projeto.

Atualmente, há a possibilidade de uma nova colaboração entre o CENIMAT e a Kemet, no sentido de tentar crescer nano partículas de ZnO [7], no interior de um ânodo de tântalo, procurando criar uma nova família de condensadores – menos poluentes, mais económicos e mais eficientes.

8.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Devaraj, N. Munichandraiah, **"The effect of nonionic surfactant triton X-100 during electrochemical deposition of MnO_2 on its capacitance properties"**, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, nº 10, 2007, pp- A901-A909.
- [2] J.N. Broyghton, M.J. Brett, **"Variations in MnO_2 electrodeposition for electrochemical capacitors"**, *Electrochimica Acta*, vol. 50, 2005, pp. 4814-4819.
- [3] J. Chang, C. Huang, W. Tsai, M. Deng, I. Sun, P. Chen, **"Manganese films electrodeposition at different potenciales and temperatures in ionic liquids and their application as electrode materials for supercapacitors"**, *Electrochimica Acta*, vol. 53, 2008, pp. 4447-4453.
- [4] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, **"Temperature effect on ZnO electrodeposition"**, *Electrochimica Acta*, vol. 50, 2005, pp. 2239-2248.
- [5] Y. Masuda, K. Kato, **"Rapid growth of thick particulate film of crystalline ZnO in an aqueous solution"**, *Thin Solid Films*, vol. 516, 2008, pp. 2474-2477.
- [6] H. Zhang, J. Feng, J. Wang, M. Zhang, **"Preparation of ZnO nanorods though wet chemical method"**, *Materials Letters*, vol. 61, 2007, pp. 5202-5205.
- [7] P. Hari, M. baumer, W.D. Tennyson, L.A. Bumm, **" ZnO nanorod growth by chemical bath method"**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, 2008, pp. 2843-2848.